

9366

Bibl. Jag.

IV







9366

IV

M. Smoluchowski

Versuch einer mathematischen Theorie  
der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen.







129/53 Bald bringen!  
wo.

[100 Sonderabdrucke!]

Bibl. Jag.

Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen.

N. v. Smoluchowski

[76]

Eingelaufen am 8. Sept. 1916.

[Dank.]

Zest. f. phys. Chemie  
1917. 92. S. 129-168

# I. Einleitung.

So sehr auch bis heute die Literatur über Koagulation kolloider Lösungen angewachsen ist, sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs, sowie betreffs des Mechanismus ~~des~~ des Koagulationsprozesses äusserst mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen Beobachtungen oder stellen ihre Messungsergebnisse in Tabellen oder Curvenform <sup>\*)</sup> dar, da die mathematische Wiedergabe derselben auf aussergewöhnliche Schwierigkeiten stösst.

In dem interessanten <sup>\*\*)</sup> ~~Abhandlung~~ von H. H. Paine, S. Miyazawa, N. Ishizaka, H. Freundlich, J. A. Gann sind allerdings eine ~~formelmässige Formelung des~~  
durch Elektrolyt Zusatz hervorgerufenen Koagulationsvorganges versucht, indem eine  
formelmässige  
Zusammenfassung des empirischen Versuchsmaterials, sowie eine Aufklärung desselben nach Analogie mit den Gesetzen der chemischen Kinetik angestrebt. ~~Die~~ Aber klare Gesetzmässigkeiten haben sich bisher auf diese Weise nicht ergeben, und wurden sogar gewisse anfangs aufgestellte Gesetzformeln (Paine, Freundlich u. Ishizaka) bei exakterer Prüfung (Freundlich u. Gann) als unhaltbar zurückgenommen. <sup>\*\*)\*)</sup>

Die Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, auf dem empirisch-induktiven Wege zu einem Verständniss der hier geltenden Gesetze zu gelangen, kann man nun als einen Grund auffassen, ~~er~~ einmal ~~auf dem~~ den umgekehrten, deduktiven Weg zu betreten und — so gewagt dies auch angesichts der Unkenntnis des inneren Mechanismus der Koagulation scheinen mag — wenigstens gewisse theoretische Leitgedanken auszuwickeln, welche einen Fingerzeig bei der Bearbeitung dieses Subjects geben könnten. Im Folgenden

\*) Vgl. z. B.: A. Galecki, ZS. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912; Koll. ZS. 10, 169, 1912; A. Lottermoser,

Koll. ZS. 15, 145, 1914; H. H. Paine, Kolloidchem. Abh. 4, 29, 1912; Koll. ZS. 11, 115, 1912;

\*\*) S. Miyazawa, Journ. Chem. Soc. Tokio 33, 1179, 1210, 1912; N. Ishizaka, ZS. f. phys. Chem. 83, 97, 1913; H. Freundlich u.

N. Ishizaka, Abhandl. 85, 398, 1913; Koll. ZS. 12, 230, 1913; J. Gann, Kolloidchem. Abh. 8, 64, 1916.

\*)\*) Siehe Abschnitt II.



Frank einer mathematischen Theorie der Regulatorischen Funktion

N. v. L. v. L. v. L.

I. Einleitung

Es geht aus der Natur der Sache hervor, dass die Regulatorische Funktion eine wichtige Rolle spielt. Die meisten Forscher haben sich mit der Frage beschäftigt, wie die Regulatorische Funktion zu erklären ist. Die meisten Forscher haben sich mit der Frage beschäftigt, wie die Regulatorische Funktion zu erklären ist.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.

Die Regulatorische Funktion ist eine wichtige Rolle spielt.



wird ~~hier~~ ein derartiges Schema der Koagulationskinetik entwickelt werden, welches ich infolge einer Anregung Prof. R. Zsigmondy's ausgearbeitet habe, ~~aber~~ als derselbe sich im Laufe seiner Untersuchungen über Koagulierende Goldlösungen an mich <sup>brieflich</sup> wandte, ob sich nicht auf Grund einer ~~best~~ gewissen, weiterhin zu besprechenden Vorstellungweise eine mathematische Theorie dieser Erscheinungen entwickeln ließe.

Diese Theorie soll aber natürlich nicht mit einem Schlage eine definitive Aufklärung des ganzen Koagulationsproblems geben, sondern sie bespricht vornehmlich nur eine mathematische <sup>(der unmittelbaren Beobachtung zugänglichen)</sup> Formulierung des Mechanismus dieser Erscheinung. Dabei wird in erster Linie der Grenzfall der von Zsigmondy untersuchten "raschen" Koagulation ~~behandelt~~ ins Auge gefasst, welcher einer vollständigen Entladung der Kolloidteilchen <sup>(infolge ~~der~~ reichlichen Elektrolytzusätze)</sup> entspricht. Es scheint mir aber, dass sich ~~diese Theorie~~ <sup>diese Theorie</sup> in einer modifizierten Gestalt auch auf langsame (durch unvollständige Entladung hervorgerufene) Koagulation übertragen lässt, und dass sie ein Mittel bilden dürfte, die komplizierten Vorgänge dieser Art teilweise zu entschlüsseln und die vorher erwähnten experimentellen Untersuchungen theoretisch zu verwerthen.

Blümt kommen wir auf die Frage zurück, warum die empirisch induktive Methode bisher zu keinem rechten Erfolge geführt hat. Ich glaube, dass dies größtenteils an einem Umstand von prinzipieller Bedeutung liegt: dass in fast allen bisherigen Arbeiten gewisse Größen, wie Zähigkeit, relative Menge der unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Lichtdurchlässigkeit, als Maß der Koagulation betrachtet wurden, während es in Wirklichkeit gar kein <sup>exaktes</sup> "Maß der Koagulation" gibt, indem letztere sich gar nicht durch eine einzige Variable darstellen lässt. Jene Größen hängen in äußerst <sup>messbaren</sup> verwickelter und größtenteils unbekannter Weise sowohl von der Anzahl, <sup>(auch von)</sup> wie der Größe, Gestalt, Struktur der Kolloidteilchen und der sich allmählich bildenden Aggregate ab, und es ist <sup>(auch umgekehrt aus dem resultierenden Gesamt-Effekt)</sup> nicht möglich, ~~einheitliche~~ Schlüsse auf die Partial-Vorgänge zu ziehen.

Man kann ebenso wenig erwarten, einfache und allgemeine Gesetze für jene Größen zu finden, wie etwa für den Dampfdruck, die Zähigkeit <sup>chemischer</sup> oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche aus mehreren, gegenseitig in Reaktion stehenden Komponenten <sup>gemischt ist.</sup> ~~besteht~~. Einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen in letzterem Falle nur für die Änderungen der Konzentrationszahlen; ebenso sind wir bei der Koagulation nur für die <sup>Änderungen der</sup> Anzahlen von Teilchen bestimmter Faltungen zu erwarten, nicht für die dadurch bewirkten Gesamt-Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften. Von diesem Standpunkt aus wären als rationelles Versuchsmaterial nur direkte, in bestimmten Zeitintervallen vorgenommene Zählungen

\*) Die Hauptresultate <sup>habe ich</sup> in einem von der Wolff-Kahl-Stiftung veranstalteten Vortragszyklus in Söttingen 20-22 Juni ~~1916~~ mitgeteilt; siehe Phys. Z. S. 17, 1916.







der Teilchen (der verschiedenen Kategorien) anzusehen, wie sich solche nach Zigmondy's Methoden an Kolloiden Goldlösungen ausführen lassen.<sup>\*)</sup>

Leider ist die Anwendbarkeit derselben vorerst auf wenige derartige Fälle beschränkt und mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Nun gelang es aber Zigmondy in letzter Zeit seine Methoden zu vervollkommen, worüber er an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird, und ist zu hoffen, dass in Zukunft auf diese Weise ein umfangreicheres, exakt definiertes Versuchsmaterial erhalten werden wird. Vorläufige, von Zigmondy gütigst mitgeteilte Messungen sollen auch im Folgenden den ersten Prüfstein für unsere Theorie bilden, und zwar werden wir sehen, dass sie dieselben in befriedigender Weise wiedergibt. Ebenso wird nachgewiesen werden, dass auch die Haupt-Resultate der früheren Arbeiten in ihr eine vollkommene Erklärung finden. Das berechtigt zur Hoffnung, dass wir noch auch bei weiteren derartigen Untersuchungen, wenigstens als vorläufiger Wegweiser nützlich erweisen werden.

## II. Physikalische Grundlagen der Koagulationstheorie.

Trotz aller auf diese Untersuchungen verwendeten Mühe mangelt es noch immer an einer klaren Erkenntnis der wirklichen Ursachen, welche Stabilität oder Koagulation bedingen, und es erscheint schwierig zu entscheiden, welche ~~von~~ der so verschiedenartigen, ~~hinsichtlich~~ von ~~Kolloid~~ Forschern vertretenen Vorstellungen man als Grundlage der theoretischen Behandlung auszuwählen habe. Deshalb müssen wir <sup>uns vor allem über</sup> ~~hier~~ (diese Fragen ~~hier~~ ~~geben~~ im Urteil bilden.

Das uns wird heute wohl allgemein anerkannt, dass die koagulierende Wirkung des Elektrolytensatzes <sup>bei irreversiblen Hydraten</sup> auf einem elektrischen Phänomen beruht, welches mit der durch denselben bewirkten, aus elektromotorischen und kataphoretischen Erscheinungen bekannten Veränderung der Teilchenladung parallel geht und ursächlich eng zusammenhängt.

<sup>\*)</sup> Hardy, welcher diesen Zusammenhang zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schuttwirkung der elektrischen Doppelschicht der Teilchen erklären, indem das Niederdrücken der Teilchen, kataphoretische „Don'sche“ Ströme erregen müsste, welche der Bewegung entgegenwirken müssten. Zweifellos besteht tatsächlich ein solcher Effekt, doch

<sup>\*)</sup> Ähnliche Zeichnungen sind zur Darstellung des Koagulationsverlaufs von J. Reibsig (Ann. d. Phys. 27, 186, 1908) und insbesondere von A. Golitski (Z. f. anorg. Chem. 74, 174, 1912; Koll. Z. 10, 169, 1912) ausgeführt worden, ~~daß jedoch die Darstellung der~~ ~~verschiedenen Teilchenarten berücksichtigt werden~~ auf dieselben kommen wir noch im Abschn. IV zurück.

\*) J. B. Hardy, Z. f. phys. Chem. 33, 385, 1900; Proc. Roy. Soc. 66, 110, 1900.







kommt er praktisch nicht in Betracht \*); überhaupt ist die Fällung, auf welche sich diese Theorie bezieht, offenbar nur ein sekundärer Vorgang, die primäre Ursache desselben, ~~das~~ das Zusammenballen der Teilchen, würde aber unerklärt bleiben.

<sup>\*)</sup> Dilliter fasst die Koagulation als direkte elektrostatische Anziehungs- und Wirkung der Ionen auf die geladenen Teilchen auf. So einfach kann aber der Mechanismus sicher nicht sein, denn da wären die spezifischen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen unerklärlich. In Anbetracht der Ausgleichsakte unterschiede müssten sich übrigens die Ionen an die Teilchen anlagern und nicht umgekehrt, und es müssten das selbst elektrische Doppelschichten entstehen — falls solche nicht schon von Anfang an bestanden hätten.

Es ist überhaupt zu betonen, dass man sich die „Teilchenladungen“ nicht, wie dies so häufig geschieht, als isolierte elektrostatische Ladungen — noch ist der Ladung von Nibeltröpfchen in Luft — vorstellen darf, da die Teilchen ja in einem elektrolytisch leitenden Medium eingebettet sind. Was man kurz „Teilchenladung“ nennt, ist die Ladung der Innenbelegung der elektrischen Doppelschicht, welche aber im Ruhezustande durch die entgegengesetzte Ionen-schicht <sup>in ihrer Wirkung</sup> (nach außen hin kompensiert wird; Bewegungsvorgänge kommen <sup>unter gleichzeitiger</sup> ~~infolge~~ der Verschiebung der beiden Doppelschicht-Belegungen zustande. Angesichts der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der elektromotischen und Kathodetischen Erscheinungen mit der Helmholtz'schen Doppelschicht-Theorie, welche eines der wenigen sichergestellten Resultate auf diesem Gebiete bildet, wird man diese Theorie nicht ohne zwingenden Grund verlassen dürfen.

<sup>\*\*\*)</sup> Hinzu ist auch die Unhaltbarkeit der Theorie E. Hatschek's nachgewiesen, der zufolge die Stabilität der Kolloide eine Wirkung der elektrostatischen, einfach nach dem ~~französischen~~ Coulomb'schen Gesetze zu berechnenden Abstoßung der Teilchenladungen wäre, somit nach Angabe ~~der~~ fortschreitender Entladung der Teilchen sich vermindern müsste. Deserte jedes Teilchen einer kolloiden ~~Emulsion~~ Öl-Wasser-Emulsion eine freie Ladung von der Größenordnung  $9.4 \cdot 10^7$  elektrost. Einh. — und zwar ohne kompensierende Gegenladung, ~~wie~~ Hatschek offenbar annimmt —, so wären in einem

\*) Vgl. N. v. Smoluchowski, Krak. Anz. 1903, S. 182; und d. Artikel „Elektrische Endosmose und Strömungsströme“ in Eract's Handbuch d. Elektro. II 2 (1914) S. 420.

\*\*) J. Dilliter, ZS. f. phys. Chem. 45, 207 (1903); 48, 513, 542 (1904); 49, 709, 1904; 51, 129, 167, 1905.

\*\*\*) E. Hatschek, Koll. ZS. 9, 159, 1911.







Trinkglas voll einer derartigen, mäßig konzentrierten Lösung ( $3 \cdot 10^{10}$  Teilchen pro cm.<sup>3</sup>) bereits Ladungen von der Größenordnung  $10^6$  Einh. vorhanden, welche sämtliche Teilchen sofort an die Innenfläche treiben und überhaupt nach Außen hin ganz kolossale elektrostatische Wirkungen ausüben müssten. ~~Das~~ Hieron ist keine Spur zu bemerken, die Lösung verhält sich im normalen Zustande nach Außen elektrisch neutral.

Die Annahme elektrostatischer, über den Teilchenbestand hin wirksamer Fernkräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Kraftwirkungen annehmen, die erst bei unmittelbarer Annäherung der Teilchen merklich werden.

Nach Daedig<sup>\*)</sup> handelt es sich um eine Erscheinung, welche den Veränderungen der Oberflächenspannung von Quecksilber infolge Polarisation analog ist; die Ursache der Koagulation wären Kapillarkräfte, welche im isoelektrischen Punkt ein Maximum erreichen. Dann müsste daselbst die Koagulationsgeschwindigkeit allerdings am größten sein, aber die Stabilität der Lösungen unterhalb des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration wäre unbegreiflich. Auch fand R. Ellis<sup>\*\*) (\*\*) bei Öl-Emulsionen</sup> Kernverlust zusammenhang mit der Oberflächenspannung; wenn also auch Kapillarkräfte bei diesen Vorgängen gewiss eine bedeutende Rolle spielen dürften, kann doch der Zusammenhang kein unmittelbarer sein.

Einen anderen Gedanken hat Ermentrich<sup>\*\*) (\*\*) geäußert. Derselbe ist, wäre die Koagulation durch zufällige Ladungsasymmetrien und dementsprechende Potentialunterschiede der Teilchen bewirkt, welche beim Zusammenstoß der letzteren ein Durchbrechen der trennenden viskosen Flüssigkeitsschichte begünstigen sollten, ähnlich wie ~~das~~ (nach Versuchen von Lord Rayleigh und Kaiser) die Vereinigung von Wasserstrahlen, Tröpfchen, Seifenblasen u. dergl. durch Anlegung relativ geringer Potentialunterschiede beschleunigt wird.</sup>

Die Ursache des letzteren Vorganges ist aber offenbar in der Ansammlung sehr bedeutender entgegengesetzter Ladungen an den beiden Dehngrenzen der dünnen trennenden Luftschichte zu suchen, <sup>(das Durchbrechen der letzten Anheftungspunkte)</sup> welche erhebliche Druckkräfte hervor rufen kann. ~~Wird~~ Analoge aussehende Wirkungen wären also erst zu erwarten, sobald die zufälligen Asymmetrien einen Vorzeichenwechsel der Ladungen bedingen würden, d. i. in der unmittelbaren Nähe des isoelektrischen Punktes, während nach Perris 20. ~~Öl~~ Emulsionen schon dann koagulieren beginnen, wenn die Potential

\*) G. Daedig, Anorg. Fermente 1901.

\*\*) Ridsole Ellis, Z. S. f. phys. Chem. 78, 321, 1911. (Z. S. f. phys. Chem. 73, 385, 1910.)

\*\*\* H. Ermentrich, Kapillarchemie 1909, p. 261, 347. In etwas anderer Weise hat H. Paine diesen Gedanken aufgenommen: Kolloid, Z. S. 12, 119, 1912. Siehe auch H. Ermentrich u. N. Jirizaka Kolloid Z. S. 12, 235, 1913.



Handwritten text, likely a letter or report, written in German. The text is mirrored across the page, suggesting it was written on a piece of paper that was placed over a page of text and then scanned. The handwriting is cursive and somewhat faded.

Handwritten text, likely a letter or report, written in German. The text is mirrored across the page, suggesting it was written on a piece of paper that was placed over a page of text and then scanned. The handwriting is cursive and somewhat faded.

Handwritten text, likely a letter or report, written in German. The text is mirrored across the page, suggesting it was written on a piece of paper that was placed over a page of text and then scanned. The handwriting is cursive and somewhat faded.



5

Differenz der Doppelschicht noch  $0.03$  Volt beträgt, also in Bezug auf den Normalwert  $0.046$  Volt sich nur um ~~ein~~ ein Drittel vermindert hat. <sup>\*)</sup> Unterschiede in der Ladungsdichte bedingen ja an und für sich durchaus keine Vereinigungstendenzen, solange das Vorzeichen dasselbe ist, ebenso wie zwischen ein- und mehrwertigen Kationen nicht das mindeste Bestreben einer Vereinigung besteht.

Ausserdem scheint mir, dass der <sup>(dissoziations)</sup> Zähigkeitswiderstand der trennenden Flüssigkeitsschicht, ~~in die vorher~~ welcher in den vorher genannten Erscheinungen zu Tage tritt, nur bei kinetischen ~~Erscheinungen~~ Vorgängen eine Rolle spielen, ~~aber~~ nicht aber für die Bedingungen eines statischen Gleichgewichtes maßgebend sein kann, wie solches wenigstens bei den reversiblen Kolloiden (z.B. Sven Odén's Schwefelösungen) zweifellos besteht. Stabilität und Koagulationsfähigkeit kann also nichts damit zu tun haben.

Die einfachste Annahme wäre vielleicht, dass sich die Teilchen bei genügender ~~Annäherung~~ Annäherung infolge der Koagulationskräfte anziehen; dass aber eine Vereinigung unter normalen Umständen nicht eintritt, wäre auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen, welche man sich nach Art eines Gummipolsters vorstellen könnte. Der Elektrolytzusatz tritt infolge der von Frensdlich nachgewiesenen Ionenadsorption eine teilweises oder völlige Entladung der Doppelschicht ein, welche deren Schutzwirkung herabsetzt, so dass dieselbe von einem gewissen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das Zusammenstoßen und Aneinanderhaften der Teilchen zu verhindern.

Der Gummigutt-Lösungen haben <sup>\*\*\*)</sup> Constantin und Terrin in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass deren Teilchen (Radius ~~ist~~  $0.33 \mu$ ) unter normalen Umständen mit einer Abstoßungssphäre von der Größenordnung des 17fachen Teilchenradius umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytzusatz verkleinern und schließlich einer Anziehungssphäre Platz machen wird. Wird nämlich die Gummigutt-Lösung schwach angesäuert (beiläufig  $0.01$ -norm.), so bleiben die Teilchen an der Glaswand haften, sobald sie an dieselbe stoßen; wird sie stärker angesäuert, so vereinigen sie sich auch untereinander zu Aggregaten, sobald sie in Berührung geraten. Die „Adapulation“ an der Glaswand, ~~hatte ich für eine~~ welche

\*\*) Die Zähigkeit wirkt nicht nur der Annäherung weiterer Teilchen entgegen sondern ebenso auch deren Entfernung.

\*\*\*) J. Terrin, C.R. 158, 1168, 1914; R. Constantin, C.R. 158, 1171, 1341, 1914.

\*) F. Doris, Zs. f. phys. Chem. 89, 186, 1914.



Handwritten text at the top of the page, likely a header or introductory paragraph.

Main body of handwritten text, consisting of several paragraphs.

\*\*\*  
Handwritten text in the lower middle section, separated by a line.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or footer.



7

von Z. Drillonin <sup>\*)</sup> zum Nachweis der Diffusion benutzt worden ist, halte ich für einen der Koagulation genau entsprechenden eindimensionalen Vorgang.

Bei alledem kommt natürlich außer jenen Kraftwirkungen noch ein dritter Faktor in Betracht, welcher einerseits ein Zusammenstoßen der Teilchen bewirkt, andererseits aber deren dauernde Vereinigung entgegenwirkt, nämlich die molekulare Agitation, die sich unter anderem als Brown'sche Bewegung kundgibt. Doch ist dieser Faktor, wie die statistische Mechanik lehrt, eine konstante (die nur von der Temperatur, aber ~~nicht~~ sonst von keinem anderen Umständen abhängige) Größe, welche somit ~~Wahr~~ für die durch Elektrolyt-zusatz hervorgerufene Koagulations-tendenz nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist übrigens durch Svedberg's Messungen <sup>\*\*)</sup> direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Brown'schen Bewegung durch Elektrolyt-zusatz nicht beeinflusst wird. Sie ändert sich erst sekundäre, entsprechend dem durch die Koagulation hervorgerufenen Größenwachstum der zur Beobachtung gelangenden Teilchen. Damit ist auch die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche die Koagulation auf Änderungen der Brown'schen Bewegung zurückführen. Dies bezieht sich auch auf

N. Tappada's <sup>\*\*\*)</sup> Überlegungen, denen zufolge ~~jene als Ursache~~ die Größe der diffundierenden Ionen eine <sup>Hemmung</sup> ~~Konstante~~ der Brown'schen Bewegung und dadurch die Koagulation hervorrufen sollten. Dass, wie Tappada gefunden hat, die Wirksamkeit der einwertigen anorganischen Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist nichts für jene, überhaupt etwas unklare Theorie, ~~da~~ die Molekulartheorie lehrt ja bekanntlich, dass die kinetische Energie aller Ionen, Kationen und neutralen Moleküle gleich groß ist und die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten beruhen auf einem ganz anderen Umstand: den Größenunterschieden der Ionen (samt Wasserhüllen) und <sup>ihrem</sup> verschiedenen Bewegungswiderstand.

Unsere bisherigen Ausführungen dürften genügen, um die ~~Wahr~~ Grundannahme <sup>\*\*\*\*)</sup> der im Folgenden dargelegten Theorie plausibel zu machen. Handelt es sich nämlich

\*) Z. Drillonin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912. Vgl. auch N. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 129, 263, 1915 und den eingangs erwähnten Göttinger Bericht. \*\*) The Svedberg, D. Existenz d. Moleküle, 1912, p. 105.

\*\*\*) Siehe z.B. N. Tappada, Koll. Z. 5, 9, 265, 1911.

\*\*\*\*) Wie erwähnt, wurde mir derselbe zuerst brieflich von R. Zsigmondy vorgeschlagen; ich schloss mich diesem Gedanken bereitwilligst an, da er ganz meinen eigenen Anschauungen entspricht und eine nur wenig Hypothetisches enthaltende Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.







um die bei vollständiger Teilchenentladung eintretende Koagulation, so wollen wir annehmen, dass ein jedes Teilchen von einer gewissen Ausdehnungssphäre umgeben wird, so dass ein zweites Teilchen seine Brown'schen Bewegungen ungestört ausführt, solange es sich außerhalb jenes Bereiches befindet, aber sich <sup>für immer</sup> ~~mit~~ mit jenem vereinigt, sobald es in seinen Bereich <sup>gerät</sup> ~~tritt~~. Es werden also die sonstigen kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung ersetzt; vornehmlich dürfte dies ~~keine~~ keine erheblichen Abweichungen nach sich ziehen, während es andererseits die mathematischen Überlegungen sehr vereinfacht, da es dann nicht mehr auf Grösse und Verteilung der Kräfte, sondern <sup>nur</sup> auf die Grösse des Attraktionsbereiches ankommt.

Das Problem des inneren Mechanismus der Attraktionskräfte, die Fragen, ~~ob~~ inwieweit sie kapillare oder elektrische Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen u.s.v., werden also hierin gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt weiterer experimenteller Arbeit und einer ~~der~~ zukünftigen Theorie der elektrischen Doppelschichten vorbehalten. Es wird also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie formuliert, die nur einen ersten Schritt zur endgültigen Lösung bildet, aber darum nicht weniger berechtigt ist. Ganz ähnlich reden wir ja in der Gastheorie von Molekülstrahlen <sup>und Ström-</sup> und benutzen diese Begriffe mit Vorteil, obwohl Moleküle und Ströme gewiss keine Kugeln sondern komplizierte, aus Elektronen und "Kernen" aufgebaute Gebilde sind.

### III. Mathematische Theorie der raschen Koagulation.

Die Theorie der bei vollständiger Entladung <sup>\*)</sup> der Doppelschicht eintretenden, ~~kurz~~ <sup>kurz</sup> gesagt "raschen", Koagulation soll im Folgenden unter der Annahme näher ausgebaut werden, dass es sich um eine kolloide Lösung handelt, die ursprünglich aus lauter gleichgrossen, kugelförmigen Teilchen besteht, deren Anzahl pro Volumeneinheit mit  $v_0$  bezeichnet werden ~~kann~~. Infolge des Elektrolytzusatzes, welcher möglichst gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit erfolgen soll, ist im Zeitpunkt  $t=0$  ein jedes Teilchen mit einer Ausdehnungssphäre vom Radius  $R$  versehen worden. Es wird von nun an seine Brown'schen Molekularbewegungen nur bis zu dem Zeitpunkt ungestört in normaler Weise ausführen, so — eben in Folge jener Bewegungen — der Mittelpunkt eines anderen Teilchens in seine Ausdehnungssphäre gelangt. Von diesem Moment an soll das betreffende Paar <sup>ein</sup> unteilbares Ganze bilden, welches seine Brown'schen Bewegungen mit einer der Vergrößerung des Volumens entsprechenden, verminderten

\*) Experimentell ist dieser Grenzfall durch die im Abschn. IV auseinandergesetzten Merkmale charakterisiert.



[illegible]



Endkurvigkeit fortsetzt. Durch Angliederung eines weiteren Primärteilchens an das Doppeltelchen kann mit der Zeit ein dreifaches, durch Vereinigung zweier doppelter oder eines dreifachen und eines einfachen ein vierfaches Teilchen entstehen, und in dieser Weise wird der Koagulationsprozess fortzusetzen, bis sich ~~ab~~ die ganze suspendierte Substanz in eine zusammenhängende Masse verwandelt hat, ~~wenn nicht vorher~~

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Berechnung der Zahlen  $v_1, v_2, v_3 \dots$  der zur Zeit  $t$  existierenden einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angabe der Größen, welche das ganze System charakterisieren, nämlich der ursprünglichen Anzahl  $v_0$ , der Größe des Wirkungsradius  $R$  und der Geschwindigkeitskonstante  $D$  der Brown'schen Bewegung.

Gewisse Schlüsse lassen sich nun ohne spezielle Berechnung, allein auf Grund der Tatsache ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion jener drei Größen sein soll. Aus dem Schema der Dimensionen:  ~~$v_0 \sim l^3$~~   $v_0 \sim l^3$ ;  $R \sim l$ ;  $D \sim l^2 t^{-1}$ ; ersieht man nämlich, dass die Größe  $D$  die einzige ist, welche mit dem Zeitmaßstab zusammenhängt. ~~Da der letztere~~ Da der letztere keinen Einfluss haben kann auf den absoluten Koagulationsverlauf, so muss dieser notwendigerweise eine <sup>Funktion</sup> (Funktion des Produktes  $(Dt)$ ) sein. Infolge dessen muss die — bei gegebenem  $v_0$  und  $R$  — zur Erreichung eines gewissen Stadiums der Koagulation erforderliche Zeit dann umgekehrt proportional der Diffusionskonstante  $D$  sein.

Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen, falls man annimmt, was ~~wohl recht wahrscheinlich ist~~, dass die experimentellen Resultate betreffs der Größe  $R$  (Vergl. d. nächsten Abschnitt) nahelegen, dass der Wirkungsradius  $R$  von der Temperatur unabhängig ist. Es sollte dann die Koagulationszeit mit Rücksicht auf die Formel <sup>\*)</sup>

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{\sin \alpha} \quad \text{--- (1)}$$

~~von der~~ proportional dem Verhältnis  $\frac{1}{\sin \alpha}$  variieren. Sie wäre also bei Temperaturänderung ungefähr proportional der Zähigkeit des Mediums, was in Übereinstimmung steht mit einigen von Trigmondy diesbezüglich ausgeführten ~~vorläufigen~~ Vorversuchen.

Indem wir <sup>zur wirklichen</sup> ~~der~~ Berechnung übergehen, wollen wir zuerst eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen werde festgehalten und nur dieses besitzt eine Attraktionsphäre, während die übrigen Teilchen unter einander gar nicht koagulieren.

\*) Falls man nämlich die Schwerkraft nicht berücksichtigt, welche in Wirklichkeit eine Fällung bewirken würde.  
) Ausnahmefälle möge in dieser Abhandlung die absolute Temperatur mit  $\Theta$  bezeichnet werden, um die Verwirrung mit der Koagulationszeit zu vermeiden.



1890



Wichtig ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit  $t$  ein Teilchen sich an das hervorgehobene angelagert habe?

Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Molekularbewegung und des Diffusions-Verhaltens lösen.\*) Der Vorgang, welchen man Diffusion nennt, ist nämlich im Grunde einfach der resultierende Gesamteffekt der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. Ein je des bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Maßgabe der <sup>Verteilungs-</sup> ~~Wahrscheinlichkeits~~ Formel:

$$W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{2Dt}} dx \quad (2)$$

welche angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein vom <sup>Nulldpunkt</sup> ~~Nullpunkt~~ ausgehendes Teilchen in der Zeit  $t$  eine Abszisse  $x \sim x+dx$  erreicht, (und es lässt sich mathematisch leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede führen, welche vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Dabei erscheint der Koeffizient  $D$ , welcher auch in der bekannten Gleichung für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat auftritt:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (3)$$

als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten des Teilchenschwarms; sein ~~Wert~~ Wert ist im Falle kugelförmiger Teilchen durch die Einstein'sche Formel (1) bestimmt, von der wir

Die Voraussetzung, dass die Kugeloberfläche  $R$  später noch Gebrauch machen werden.

(ein je des ankommende Teilchen festhält, können wir offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollkommen „adsorbierend“ wirke, d.h. dass an der Kugeloberfläche  $R$  fortwährend die Konzentration Null angesetzt erhalten werde. Es entsteht infolgedessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel, und die im Zeitraum  $t \dots t+dt$  durch die Oberfläche der letzteren hindurchdiffundierende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen in jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Größen nur, solange diese „durchschnittliche Anzahl“ sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst ~~noch~~ die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorption mehrerer Teilchen ~~für den betrachteten~~ ~~ist~~ in Betracht käme, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist ~~also~~ die Äquivalenz gültig, falls die Anzahl  $N$  genügend klein ist; daher nehmen wir vorläufig an, es handle sich um die Wahrscheinlichkeit der Adsorption eines einzigen, irgendwo innerhalb des äußerst großen Volumens  $V$  vorhandenen Teilchens.

\*) Diesbezügliche Einzelheiten in den eingangs erwähnten Göttinger Vorträgen.







Nun ist vor allem die Aufgabe zu lösen, die Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangskonzentration  $c$ ), vom Moment  $t=0$  anfangen aber gegen die Kugeloberfläche  $r=R$  diffundiert, woselbst von einem Zeitpunkt an die Konzentration  $u=0$  aufrecht erhalten wird.

Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugel-Symmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial(ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2} \quad \text{--- (4)}$$

und diese Gleichung wird durch die Funktion:

$$u = c \left[ 1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\frac{r-R}{\sqrt{4Dt}}} e^{-z^2} dz \right] \quad \text{--- (5)}$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch unseren Grenzbedingungen

(Anfang und)

1.  $u=c$  für  $t=0, r>R$

2.  $u=0$  für  $r=R, t>0$

Genüge leistet.

Daraus ergibt sich die in Zeitraum  $t \dots t+dt$  an die ~~Kugel~~ Flächeninhalt der Kugel  $R$  andiffundierende Menge:

$$J dt = 4\pi D R^2 \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_R dt = 4\pi D R c \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt \quad \text{--- (6)}$$

und die gesamte bis zur Zeit  $t$  eingeströmte Menge:

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi D R c \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right] \quad \text{--- (7)}$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisses, im Raum  $V$  irgendwo vorhandenes Teilchen sich bis zum Zeitpunkt  $t$  an die Kugel angelagert habe (für  $c=\frac{1}{V}$ ):

$$W_t = \frac{4\pi D R}{V} \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right] \quad \text{--- (8)}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es in den Bereich  $R$  nicht eingetreten sei, ist natürlich:

$U = 1 - W$ , und wenn im Ganzen  $n$  Teilchen im Raume  $V$  vorhanden waren, welche sich unabhängig von einander bewegen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt  $t$  kein einzelnes von ihnen in den Bereich  $R$  gelangt sei, offenbar gleich:  $(1-W)^n$ , was sich für kleine  $W$  und große  $n$  ersetzen lässt durch:  $e^{-nW}$ . Da nun  $\frac{n}{V}$  gleich der Teilchenzahl pro Volumeneinheit  $v_0$  ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass ~~in~~ in einer Zeit keine Anlagerung eingetreten sei:

$$U_t = e^{-4\pi D R v_0 \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]} \quad \text{--- (9)}$$

Obwohl Vereinfachung der Rechnungen wollen wir an diesen Ausdruck von nun an das

\*) Diese Formel ermöglicht eine Behandlung mancher anderer analoger Fälle; sie gilt beispielsweise für die Wasserdampfmenge, welche sich an einem unter dem Sättigungspunkt abgekühlten Wassertropfen niederschlägt.



... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..



erste Glied der Klammer weglassen, in dem wir annehmen, dass wir den Regulationsverlauf 192  
in solchen Zeitpunkten studieren, wo die Bedingung  $t \gg \frac{R^2}{D}$  erfüllt ist. In dem später zu  
besprechenden Versuche Zsigmondy's betrug die Länge des hierdurch ausgeschlossenen  
Anfangsstadiums ca.  $10^3$  bis  $10^4$  Sekunden, was die praktische Bedeutsamkeit \*)  
jenes Zusatzglieds illustriert. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht,  
in dem nach (6) zu schließen ist, dass die Wahrscheinlichkeit <sup>2)</sup> einer Anlagerung (pro  
Zeiteinheit) an die Kugel R konstant ist und gegeben wird durch das Produkt aus  
 $4\pi DR$  und der in ihrer weiteren Umgebung (eigentlich für  $r=\infty$ ) herrschenden Teilchenzahl  
 $v_0$  pro Volumeneinheit:  $w = 4\pi DR v_0$  --- (10)

Würden wir nun anstatt eines einzigen hervorgehobenen Teilchens eine Anzahl  $v_0$   
derartiger, als Kondensationskerne wirksamer Teilchen ins Auge fassen (welche sich aber  
gegenseitig nicht beeinflussen dürften, also in relativ großen Entfernungen von einander sein  
müssten), so wäre zu schließen, dass zur Zeit  $t$  die Anzahl der darunter noch frei  
gebliebenen einfachen Primärteilchen  $v_1$  beträgt:

$$v_1 = v_0 e^{-4\pi DR v_0 t} \quad \text{--- (11)}$$

und die Anzahl der im Zeitraum  $dt$  stattfindenden Anlagerungen wäre:

$$-dv_1 = 4\pi DR v_0 v_1 dt$$

d.h. die prozentuelle Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen <sup>\*)</sup> wäre gegeben durch

$$-\frac{dv_1}{v_1} = 4\pi DR v_0 dt \quad \text{--- (12)}$$

Letzteres ist also die Anzahl der an ein Primärteilchen durchschnittlich im  
Zeitraum  $dt$  anstotzenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen  
festgehalten wird, und dass in seiner weiteren Umgebung die anfänglich gegebene

\*) Die Vereinfachung des Zusatzglieds ist offenbar auch für Fälle gestattet, wo die Zahl  $v_0$  zeitlich  
variiert, falls nur die Änderung von  $v_0$  genügend langsam erfolgt, d.h. falls sie gering ist innerhalb  
der Zeitdauer  $R^2/D$ . Im Folgenden wird davon stillschweigend Gebrauch gemacht; es erfordert dies, dass  
die <sup>ursprüngliche</sup> Regulationszeit  $\frac{R^2}{D} \cdot \frac{1}{v_0} = 4\pi DR v_0$  <sup>sehr klein</sup> (im Vergleich zu  $\frac{R^2}{D}$ ), was darauf hinauskommt,  
dass  $4\pi R^3 v_0 \ll 1$  sei, eine Bedingung, die höchstens für äusserst konzentrierte Lösungen ungelteig sein dürfte.

\*\*) Hiemit ist die vorher berührte Schwierigkeit besetzt, welche die Möglichkeit mehrfacher  
Anlagerungen betraf. Es wäre tatsächlich - in Übereinstimmung mit dem Earlier - nicht genau richtig,  
die Wahrscheinlichkeit  $w$  für eine Anlagerung <sup>an ein Teilchen</sup> schlechtweg allgemein gleich  $4\pi DR v_0$  (Gleichung 10) zu  
setzen, da die Äquivalenz des Anlagerungsprozesses und des Diffusions <sup>prozesses</sup> ~~betreffend~~ im Falle mehrfacher  
Anlagerungen gestört ist. Es besteht aber vollständige Äquivalenz für jene Kondensationskerne  $v_1$ , welche  
bis zum gegebenen Momente noch keine Anlagerung erfahren haben, und das <sup>gilt</sup> gerade jene Wahrscheinlichkeit,  
die uns interessiert, wenn es sich um die Verringerung der Zahl der Primärteilchen handelt. Mit anderen Worten:  
Die Formel (10) ist genau richtig, wenn man sie auf das Stattfinden einer ersten Anlagerung <sup>an das hervorgehobene Teilchen</sup> bezieht.



Figure 1 is a line graph showing the percentage of total catch versus the number of hauls for various fish species. The y-axis is labeled 'Percentage of total catch' and ranges from 0 to 100. The x-axis is labeled 'Number of hauls' and ranges from 0 to 10. Data points are plotted for several species, with some showing a sharp increase in percentage catch as the number of hauls increases, while others remain relatively stable.

11-11-40

.....



Teilchenzahl  $v_0$  aufrecht erhalten wird.

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, in dem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (12) berücksichtigt, d. h. in dem man  $v_0$  durch  $v_1$  ersetzt. Auf diese Weise würde die charakteristische Reaktionsgleichung zweiter Ordnung) ~~Differentialgleichung~~ resultieren:

$$\frac{1}{v_1} \frac{dv_1}{dt} = -4\pi DR \quad \text{--- (13)}$$

welche das Integral ergäbe:

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 4\pi DR v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{--- (14)}$$

Der zeitliche Verlauf würde also in sehr einfacher Weise von einem einzigen Koeffizienten --- (15)

$T = \frac{1}{4\pi DR v_0}$  abhängen, welchen wir fortan ~~als~~ kurz als „Koagulationszeit“ bezeichnen werden.

In dieser ~~Herleitung~~ Rechnung sind aber noch zwei wesentliche Verbesserungen auszubringen, und zwar mit Rücksicht auf:

- 1) die Eigenbewegung des hervorgehobenen Teilchens,
- 2) den koagulierenden Einfluss der mehrfachen Teilchen.

Da das augenblicklich in Betracht gezogene Teilchen nicht unbeweglich ist, sondern seine Brown'schen Bewegungen in ganz analoger Weise ausführt wie die übrigen Teilchen, muss man bei Verlegung des Koordinaten-Anfangspunktes <sup>(in seinen Mittelpunkt)</sup> die übrigen Teilchen die wirklichen Relativbewegungen ausführen lassen.

Nun kann man leicht nachweisen, dass die relative ~~Brown'sche~~ Bewegung zweier Teilchen, welche unabhängig von einander ~~absolute~~ <sup>Brown'sche</sup> Molekularbewegungen nach Angabe der Diffusionskonstanten  $D_1, D_2$  ausführen, wiederum eine Brown'sche Molekularbewegung ist, und zwar eine solche, die durch eine Diffusionskonstante  $D_1 + D_2$  charakterisiert ist. Denn die Wahrscheinlichkeit, dass die nach Ablauf der Zeit  $t$  erreichte Verschiebung aus der Ruhelage  $\xi \dots \xi + d\xi$  betrage, resultiert als Produkt der von einander unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass ein Teilchen sich um  $x$ , das andere um  $\xi + x$  verschoben habe, welche nach Gleichung (2) darstellbar als:

$$W(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx W(\xi+x) d\xi = \frac{d\xi}{2\pi t \sqrt{D_1 D_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_2 t} - \frac{(\xi+x)^2}{4D_1 t}} dx = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_1+D_2)t}}}{2\sqrt{\pi(D_1+D_2)}} d\xi \quad \text{--- (16)}$$

Für die Relativbewegung gilt also dieselbe Formel (2), wie für die absolute Bewegung, aber mit einem Koeffizienten  $D_1 + D_2$  anstatt  $D$ . Handelt es sich, wie im vorliegenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist  $D_1 = D_2$  und die Berücksichtigung der ~~beider~~ <sup>beider</sup> Bewegungen muss also den Koeffizienten  $D$  auf das Doppelte erhöhen.



Handwritten header text, possibly a date or page reference.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text, possibly a signature or name.

Handwritten text, possibly a signature or name.

Handwritten text, possibly a signature or name.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.

Handwritten text block, likely the beginning of a letter or document.



Näher wäre die Abnahme der Zahl der einfachen Primärteilchen durch die Formel gegeben:

(15)

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 8\pi D R_1 v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

--- (16)

Nach Analogie mit den Gleichungen der chemischen Kinetik <sup>konnte</sup> ~~läßt~~ man wohl eine Gleichung dieser Gestalt von vorn herein erwarten ~~lassen~~, falls man, wie wir es bisher taten, nur die Vereinigung der Primärteilchen untereinander in Betracht zieht, da ein solcher Prozess ganz einer bimolekularen Reaktion entspricht. Nun bleibt aber zu berücksichtigen, dass eine Abnahme der Primärteilchen auch durch Zusammenstoßen mit zweifachen, drei-, mehrfachen Teilchen erfolgt, und zwar werden die betreffenden Glieder analog Gleichung (10) durch Glieder von der Form ~~4\pi~~  $4\pi D_{1n} R_{1n} v_1^n$  gegeben sein, wobei  $D_{1n}$  eine Abkürzung ist für  $D_{1n} = D_1 + D_n$  und  $R_{1n}$  den Radius der Wirkungskugel bedeutet, welche dem Ausbreitungsgebiet zwischen einem einfachen <sup>(einfach)</sup> und  $n$ -fachen Teilchen entspricht. Im Ganzen resultiert also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_1}{dt} = - D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - \dots \quad \text{--- (17)}_1$$

Andererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppeltteilchen; aber bei diesen ist überdies auch <sup>die</sup> positive Bildungsgeschwindigkeit <sup>verschwindenden</sup> in Rechnung zu stellen, in dem aus je zwei (Einfachteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{22} R_{22} v_2^2 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 \quad \text{--- (17)}_2$$

Dreifache Teilchen bilden sich bei jedem Zusammenstoßen eines einfachen mit einem <sup>doppelt</sup> ~~dreifachen~~:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_3}{dt} = D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \dots \quad \text{--- (17)}_3$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier doppelter, als eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} v_2^2 + D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{14} R_{14} v_1 v_4 - \dots \quad \text{u. s. w.} \quad \text{--- (17)}_4$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun da durch unmöglich gemacht, dass die  $D_{ik}$  und  $R_{ik}$  für mehrfache Teilchen nicht exakt berechenbar sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen Annäherung begnügen, indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des  $D_{11} R_{11}$  — plausible vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie das bei den Messungen Zeigmondy's der Fall war, so hat übrigens eine <sup>Einfluss</sup> ~~da~~ durch bedingte Ungenauigkeit wenig zu bedeuten, da anfangs der ~~Zeit~~ <sup>Einfluss</sup> der mehrfachen Teilchen überhaupt wenig ausmacht.



$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Handwritten text paragraph 1, consisting of approximately 10 lines of cursive script.

(1)

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Handwritten text paragraph 2, consisting of approximately 5 lines of cursive script.

(2)

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Handwritten text paragraph 3, consisting of approximately 5 lines of cursive script.

(3)

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Handwritten text paragraph 4, consisting of approximately 10 lines of cursive script.



Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen annehmen, dass der Wirkungsradius derselben dem Kugelradius proportional ist; letztere Annahme wird durch die später darsulegenden experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge  $R_{ij}$  sich von der Größenordnung des Kugeldurchmessers ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenen Radius zusammen, so ist die natürlichste Annahme ~~das~~ — andoß wir bei Betrachtung der molekularen Zusammenstöße in der Gas theorie —

$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k)$ . Ist  $R$  gleich dem Kugeldurchmesser, so heißt das, dass die Teilchen sich bei Berührung anziehen.

Da nun laut (1) die Diffusionskonstanten den Teilchenradius umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2}(D_i + D_k)(R_i + R_k) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k} \quad \text{--- (18)}$$

Für gleiche Radien  $R_i = R_k$  folgt also derselbe Wert:  $D_{ik} R_{ik} = 2DR$ , welcher von vornherein für  $D_{ij}, R_{ij}$  angenommen war, und man überzeugt sich, dass die Größenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigermaßen verschiedenen Radius-Verhältnissen die gleiche bleibt. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche Koeffizienten \*)

$$4\alpha D_{ik} R_{ik} = 8\alpha DR = 2\alpha \quad \text{--- (19)}$$

setzen und erhalten dierart das Gleichungssystem:

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -v_1^2 - v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_1 v_4 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_1 v_2 - v_2^2 - v_2 v_3 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} = v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_2 v_3 - v_3^2 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_4}{dt} = \frac{v_2^2}{2} + v_1 v_3 - v_1 v_4 - v_2 v_4 - \dots$$

} --- (20)

Dies lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren.

Wenn nämlich zur Abkürzung für die augenblickliche Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \sum v$$

--- (21)

eingeführt wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -\frac{v_1^2}{2} - v_1 \sum v$$

\*) Streng genommen, wäre allerdrings die <sup>gesamte</sup> Anfangsgeschwindigkeit ungleicher Teilchen größer als jene gleich großer Teilchen, was

vielleicht in Betracht kommen könnte, falls man es ~~mit~~ von vornherein mit einem Gemisch von Teilchen sehr bedienlicher Größenunterschied zu tun ~~hat~~ hat. Betreffs der Modifikationen im Falle, wo die ~~Stellung~~ Bezeichnung (19) nicht giltig ist, siehe auch zum. Seite 21.







$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} &= -v_1 \sum v \\
 \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} &= \frac{v_1^2}{2} - v_2 \sum v \\
 \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} &= v_1 v_2 - v_3 \sum v \\
 &\dots \\
 \frac{1}{2\alpha} \frac{dv_k}{dt} &= \frac{1}{2} [v_1 v_{k-1} + v_2 v_{k-2} + v_3 v_{k-3} + \dots + v_{k-1} v_1] - v_k \sum v
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_k}{dt}} \right\} \dots (22)$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für  $\sum v$ :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d \sum v}{dt} = -(\sum v)^2$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \alpha v_0 t} = \frac{v_0}{1 + 4\alpha D R v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \dots (23)$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \frac{v_0}{\left[1 + \alpha v_0 t\right]^2} = \frac{v_0}{\left[1 + 4\alpha D R v_0 t\right]^2} = \frac{v_0}{\left[1 + \frac{t}{T}\right]^2} \\
 v_2 &= v_0 \frac{\alpha v_0 t}{\left[1 + \alpha v_0 t\right]^3} \\
 v_3 &= v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^2}{\left[1 + \alpha v_0 t\right]^4} \\
 &\dots \\
 v_k &= v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^{k-1}}{\left[1 + \alpha v_0 t\right]^{k+1}}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{v_k} \right\} \dots (24)$$

Es läßt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung (22) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, worin dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen den Ausdruck (23) ergibt.

Unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also nicht die Zahl der Primärteilchen, sondern die Gesamtzahl aller Teilchen (nach Vorgabe der einfachen Reaktionsgleichung <sup>(23)</sup>weiter Ordnung) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit  $T = \frac{1}{\alpha v_0}$  nur noch ein Viertel der Anfangszahl  $v_0$  beträgt. Die Zahl der Doppeltteilchen wächst dagegen von Null an, und zwar anfänglich am raschesten, und erreicht zur Zeit  $\frac{1}{2}T$  den Maximalwert  $v_2 = \frac{4}{27} v_0$ , worauf sie wieder in beschleunigtem Maße abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, ... k-fachen Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungs geschwindigkeit, ihre Anzahlen erreichen sukzessive immer geringere Maximalwerte:

$$v_k = 4 v_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k+1)^{k+1}} \quad \text{in immer weiter entlegenen Zeitpunkten: } t = \frac{k-1}{2} T.$$

Die prophetische Darstellung (Fig. 1.) der ~~Stellen~~ relativen Teilchenzahlen  $\frac{\sum v}{v_0}$ ,  $\frac{v_1}{v_0}$ ,  $\frac{v_2}{v_0}$ ,  $\frac{v_3}{v_0}$ ,



*[The text in this block is extremely faint and illegible, appearing to be a series of lines of handwriting.]*







... ..



... ..

... ..

... ..

...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...

... ..



durch geringen Elektrolytensatz bewirkte Koagulationsprozess mittels Teilchenzählungen verfolgt wurde. ~~W~~

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal gegenüber den bisherigen Untersuchungen ist die durch die Herstellungsart bedingte große Gleichförmigkeit der Kolloidteilchen und die Abwesenheit amikroskopischer Ultrateilchen; dasselbe ist für die Anwendbarkeit unserer Theorie sehr wichtig, da ~~es eine genaue Unterscheidung der einfachen und mehrfachen Teilchen ermöglicht~~ sonst die erhebliche Vermehrung der Teilchenzahl infolge Zusammen~~setz~~lagerung unsichtbar kleiner <sup>(zu sichtbaren)</sup> Teilchen im ersten Stadium ins Gewicht fallen würde. Auch aus dem Grunde war die Gleichförmigkeit sehr erwünscht, ~~mit der eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht werden~~ <sup>mit der eine Unterscheidung der Teilchen ermöglicht werden</sup> sich die Zählungen nicht auf die Gesamtzahl, sondern auf die Kategorie der einfachen primären Primärteilchen bezogen, welche sich in homogenen Lösungen von dem weit <sup>heller</sup> ~~heller~~ und in anderer Farbe leuchtenden Doppelteilchen und mehrfachen Teilchen leicht unterscheiden lassen.

Insgesichts der Raschheit, mit welcher unter solchen Umständen die Koagulation erfolgte, war ein besonderer Kunstgriff nötig, um die Zählungen zu ermöglichen, und zwar bestand es darin, dass der Koagulationsprozess nach einem gewissen Zeitraum ~~mit~~ durch Vermischung mit einem kräftig wirkenden Schutzkolloid unterbrochen wurde, worauf die Auszählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop vorgenommen werden konnte.

Zusammenfassend steht die bisher ausgeführten Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns ~~vorhandene~~ auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich seiner Natur nach zu einem direkten Vergleich mit einer rationalen Koagulationstheorie eignet und welches einen Anhaltspunkt geben kann, ob sich die Koagulation durch den von uns vermuteten Mechanismus erklären lässt, mögen die betreffenden Versuchsergebnisse hier ausführlich wiedergegeben und vom Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen  $v_1$  in willkürlicher Größe; mit Hilfe des Wertes für  $t=0$  wurden aus denselben die nach Formel (24) zu berechnenden Werte der respektiven Koagulationszeit

$$\frac{1}{t} = 4\pi DR v_0 = \frac{1}{t} \left[ \sqrt{\frac{v_0}{v_1}} - 1 \right] \quad (25)$$

~~bestimmt~~ ermittelt und in die dritte Reihe zusammengefasst; in der ersten Reihe finden sich die sodann nach (24) mit Hilfe des Mittelwertes von  $\left( \frac{1}{t} \right)$  zurückberechneten  $v_1$ -Werte.







Versuch D:  $v_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 13.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.93		1.93
2	1.42	(0.083)	1.71
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0202	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel:  $\frac{1}{T} = 0.0299$ ;  $\frac{R}{r} = 1.40$

Versuch E:  $v_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	1.65
5	1.19	(0.058)	1.31
10	0.89	0.0490	0.93
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel:  $\frac{1}{T} = 0.0456$ ;  $\frac{R}{r} = 3.12$

Versuch F:  $v_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$ ;  $r = 24.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$

$t$	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.97		1.97
3	1.56	(0.040)	1.76
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
"	0.76(?)	(0.0153)	"
60	0.44	0.0187	0.44
80	0.49(?)	(0.0126)	0.31

Mittel:  $\frac{1}{T} = 0.0188$ ;  $\frac{R}{r} = 2.63$

Der Umstand, dass die Werte für 2, 3, 5 Sekunden so bedeutend aus der Reihe heraus fallen, könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben (Seite 12), welche insbesondere das erste Anfangsstadium beeinflusst. Doch erscheint eine solche Erklärung unsicher, da eine Kontrolle mit Hilfe der a. a. O. angeführten Bedingung lehrt, dass der Fehler hier ganz

unmerklich sein muss. Der wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schmelzkolloid und das Einwirkungstreten desselben doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurz dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren ~~Zeitpunkt~~ Moment entspricht als die angegebenen Zeitpunkte.

Aus diesem Grunde wurden jene Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten  $\frac{1}{T}$  unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Zeigens als fraglich bezeichnet wurde. Mit diesem <sup>stimmenden</sup> ~~Ausnahmen~~ ~~sonst~~, ~~was~~ wie man sieht, die rückwärts berechneten Verhältniszahlen  $v_t$  <sup>in</sup> recht befriedigender <sup>Weise</sup> ~~Übereinstimmung~~ mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Nun ist noch eine andere Prüfung unserer Theorie möglich, <sup>aus den ~~Werten~~</sup> da man auf Grund der experimentell gegebenen  $v_0$  Werte auch quantitative Schlüsse über die <sup>(vorausgesetzten)</sup> ~~Wirkung~~ ~~Stärke~~ der Wirkungsglieder  $R$  ziehen kann. ~~aus (1) und (15)~~ Aus (1) und (15) erhält man nämlich für das Verhältnis des Wirkungsradius  $R$  zum Teilchenradius  $r$ :

$$\frac{R}{r} = \frac{N}{H\theta} \frac{3\pi}{2v_0} \frac{1}{T}$$

(26)



Table 1. The first table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 2. The second table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 3. The third table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 4. The fourth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 5. The fifth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 6. The sixth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 7. The seventh table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 8. The eighth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 9. The ninth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

Table 10. The tenth table.

Year	1900	1901	1902
1900	100	100	100
1901	100	100	100
1902	100	100	100
1903	100	100	100
1904	100	100	100
1905	100	100	100

$$\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{4} \frac{1}{5}$$



Die hiernach berechneten  $\left(\frac{R}{r}\right)$  Werte schwanken in jenen Versuchsreihen von 1.40 bis 3.12. Würde  $\frac{R}{r} = 2$  sein, so würde dies bedeuten, dass die Teilchen sich erst bei unmittelbarer Berührung ausziehen. Es zeigt sich also, dass ~~die~~ <sup>(eine Goldkörnchen bei vollständiger elektrischer Entladung)</sup> in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen, relativ kleine Wirkungssphären besitzen. Kleinere Werte als 2 ~~sollten~~ <sup>wird</sup> allerdings ~~die~~ <sup>unser</sup> bisherige Theorie ~~sofort~~ überhaupt nicht zulassen, da die Mittelpunkte der Teilchen sich nicht auf geringere Distanz nähern können als der  $\frac{1}{2}$  Teilchendurchmesser beträgt. Doch werden wir weiterhin sehen, dass schenkbar auch kleinere Werte jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammentreffen sofortige Verbindung der Teilchen eintritt.

Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten  $\frac{R}{r}$  Wertes ist, oder ob die zufällige experimentelle ~~Verhältnisse~~ <sup>(Einflussquellen mitgespielt haben)</sup> ~~Verhältnisse~~ <sup>Wage</sup> ist nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchsmaterial das Gesetz erkennen lassen, welches den Zusammenhang zwischen der Größe der Wirkungssphäre, dem Teilchenradius, der Elektrolyt-Konzentration u. s. w. ausdrückt. Jedenfalls können Trjmondy's Versuche ~~als~~ <sup>als</sup> ein direktes Zeugnis dafür angesehen werden, dass die hier entwickelte Diffusionstheorie der Koagulation in ihrem wesentlichen Zügen der Wirklichkeit entspricht.

### V. Theorie der langsamen Koagulation.

Obwohl unsere Theorie ursprünglich nur auf den E von Trjmondy experimentell untersuchten Grenzfall der „raschen“ Koagulation zugeschnitten ist, kann sie doch leicht so erweitert werden, dass sie auch Erscheinungen der „langsamen“ (bei geringem Elektrolytzusatz eintretenden) Koagulation formell darstellen könnte, vorausgesetzt dass man sich auf Betrachtung desselben in größerer Entfernung vom Gleichgewichtszustand Vorganges beschränkt, wie er stattfindet. Natürlich wird erst eine Vergleichung mit den ursprünglichen experimentellen Messungen entscheiden können, ob eine solche Erweiterung sich praktisch bewährt, ob also die zu Grunde gelegte Annahme den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Diese einfache Erweiterung unserer Theorie besteht darin, dass wir uns vorstellen, im Falle unvollständiger Entladung der Doppelschichte seien die Anziehungskräfte der Wirkungssphäre soweit abgeschwächt, dass von den unmittelbaren Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser — von der Elektrolytkonzentration abhängiger — Bruchteil eine sofortige Verbindung desselben bewirkt. Dann überseht man leicht, dass alle Formeln (24) auch für die langsame Koagulation gültig bleiben, falls







man darin einfach  $\alpha = 4\pi R D$  ersetzt durch

$$\alpha = 8\pi R D \varepsilon = \frac{4}{3} \frac{H\Phi}{N} \frac{\varepsilon}{\mu}$$

wo  $\varepsilon$  einen der Größe  $\mu$  entsprechenden Zahlenkoeffizienten bedeutet.

Der quantitative Verlauf der Koagulation wäre also auch hier durch die Kurven der Fig (1) bestimmt; ~~Man könnte also annehmen, dass die Koagulationskurven~~ <sup>sie wären also</sup> für alle Konzentrationen des Kolloids und des Elektrolyts affin, ~~da sie~~ <sup>hier nur dadurch</sup> ~~ausgesprochen~~ d. h. in ~~der~~ <sup>zur Deckung</sup> ~~der~~ <sup>man</sup> als Ordinaten die ~~relativen~~ <sup>relativen</sup> Teilchenzahlen und als Abszissen die Zeiten, und zwar letztere in dem von  $\varepsilon$  und  $v_0$  abhängigen Maßstab der „Koagulationszeiten“

$$T = \frac{1}{4} \frac{N}{H\Phi} \frac{\mu}{\varepsilon v_0} \quad \text{--- (27)}$$

aufträgt.

Dabei ist wohl zu beachten, dass das Ähnlichkeits-Gesetz weit allgemeiner ist als die spezielle Gestalt der Formeln (23)(24). Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelgestalt hätten, müsste die Ähnlichkeit in Bezug auf beide Variablen  $\varepsilon$  und  $v_0$  bestehen, obwohl <sup>dann</sup> (die Gestalt der Koagulationskurven von jener der Fig (1) verschieden sein könnte. Dies erreicht man am besten direkt aus den Differentialgleichungen (17), ~~den~~ <sup>welche man die</sup> (allgemeine Gestalt annehmen würde:

$$\frac{dv_k}{dt} = \varepsilon \sum_i A_{ik} v_i v_k - \varepsilon \sum_k B_{ik} v_i v_k$$

wobei die erste Summation sich auf die Bildung, die zweite auf das Verschwinden der betreffenden Teilchenkategorie bezieht, ~~und~~ während die Koeffizienten  $A_{ik}, B_{ik}$  irgend welche Funktionen der Größe, Gestalt und der Indizes  $i, k$  sein mögen.

Führt man die neuen Variablen  $v_0 t = \theta, \frac{v_k}{v_0} = n_k$  u. s. v. ein, so erhalten dieselben die Gestalt:

$$\frac{dn_k}{d\theta} = \sum_i A_{ik} n_i n_k - \sum_k B_{ik} n_i n_k$$

welche von  $v_0, \varepsilon$  unabhängig ist, also die ~~Reduzierbarkeit~~ Reduzierbarkeit der verschiedenen Koagulationskurven auf ein und dasselbe Kurvensystem ausdrückt — welches <sup>übrigens</sup> ~~von~~ (24) merklich abweichen könnte.

Die Ähnlichkeit der <sup>für</sup> bestimmten Elektrolytgehalt, aber verschiedenen Kolloidkonzentrationen <sup>geltenden</sup> ~~bestehenden~~ Kurven würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor  $\varepsilon$  selber eine Funktion der Indizes  $i, k$  wäre, d. h. wenn beispielsweise größere, aus vielen Teilchen bestehende Komplexe eineverhältnismäßig größeren Koagulations <sup>Wirkung</sup> ~~bestanden~~ hätten als die Einzelteilchen\*) — wobei aber dann

\*) Analoge Verhältnisse würden in dem früher besprochenen Falle der raschen Koagulation bestehen, falls der Wirkungsradius  $R$  der als annähernd gültig angenommenen Beziehung (19) nicht Genüge leistet.



...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...



der Koagulationsverlauf für verschiedene Elektrolytarten und Elektrolytmengen ein ähnlicher wäre. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der Hand zu weisen; im Bereich der reversiblen Koagulationserscheinungen (z.B. von Odin's Schwefelsole) ist dergleichen sicher festgestellt, allerdings gehen ~~hierher~~<sup>letztlich</sup> weit über den Rahmen dieser Theorie hinaus, doch könnten vielleicht auch hier derartige Komplikationen auftreten, namentlich ~~bei Vorzügen~~<sup>bei Vorzügen</sup>, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit entfernt sind. \*)

Auf allen bisherigen Überlegungen ist übrigens eine stillschweigende Voraussetzung gemacht: dass der Elektrolytgehalt, welcher die Größe des  $\xi$  bedingt, selber während des Prozesses keine merkliche Änderung erfährt. Wahrscheinlich dürften die Ähnlichkeitsgesetze auf die Fälle einschränken sein, in welchen die Ionenmenge, welche durch die koagulierenden Teilchen adsorbiert wird, verschwindend gering ist im Verhältnis zu der in Lösung vorhandenen Menge derselben. Sineist H.R. Kruyt u. J. van der Spek und J. Gamm \*\*) wäre dies für die schwach koagulierenden, also vor allem die einwertigen anorganischen Ionen gültig, während die stark koagulierenden, mehrwertigen und organischen Ionen im Allgemeinen auch stark adsorbiert werden, also einen abweichenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche verschiedenartigen Komplikationen des Koagulationsverlaufes sind insbesondere in Gamm's später zu besprechender Arbeit zu Tage getreten.

Da die theoretisch rationellste Methode der Teilchenzählungen <sup>\*\*\*)</sup> bisher auf diesem Gebiete nicht direkt angewendet worden ist, dass ein direkter Vergleich mit unserer Theorie möglich wäre, müssen wir in Folgenden das mittelst anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich heranziehen. Diesbezüglich kommen vor allem zwei Methoden in Betracht.

## VI. Vergleich mit H. Paine's Messungen.

Das neben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz ~~ist~~ <sup>ist</sup> zuerst von H. Paine als Resultat seiner experimentellen Messungen in einer sehr bemerkenswerten Arbeit <sup>\*\*\*\*)</sup> ausgedrückt worden. Paine studierte den Verlauf der Koagulation von Drudig'schen

\*) Möglicherweise gehören hierher auch gewisse, von G. Wiegner (Koll. ZS. 8, 227, 1911) und A. Galecki (a. a. O.) an inhomogenen Kolloiden gemachte Beobachtungen, wonach sich kleinere Teilchen lieber an größere anlagern würden als an gleichgroße, inwiefern diese Beobachtung einem allgemeinen Gesetze entspricht, wäre übrigens noch durch genauere Kontrolle des ~~Dispersitäts~~ Dispersitätsgrades festzustellen, da ja die Art des Vorganges in einer Mischung zweier Teilchenarten offenbar in hohem Grad von den Teilchenzahlen der beiden Arten abhängen muss.

\*\*) H.R. Kruyt u. J. van der Spek, Verh. Akad. Amsterdam. 1915 p. 1104; J. Gamm, Koll. Beihfte VIII, 113, 1916.

\*\*\*) Die interessante Arbeit A. Galecki's kommt hier aus dem S. 18 berührten Grunde nicht in Betracht.

\*\*\*\*) H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Koll. ZS. 11, 115, 1912.



The first thing I noticed when I stepped out of the car was the cold. It was a sharp contrast to the warm blanket I had been sitting under. I looked up at the sky, which was a pale, hazy blue. The air smelled clean, almost sterile. I took a deep breath, feeling the cold air fill my lungs. I was alone in the vast, open space, and it felt like I had been dropped into a new world. The silence was deafening, and I could hear the faint hum of the car's engine as it idled nearby. I stepped out, my boots crunching on the dry, cracked earth. The ground was uneven, with small rocks and patches of dry grass. In the distance, I could see the faint outline of a horizon line, where the land met the sky. The overall atmosphere was one of isolation and mystery. It felt like I had stumbled upon a hidden, forgotten place. The cold, the silence, and the vastness of the landscape all contributed to a sense of being completely alone. I stood there for a moment, taking in the scene before me. The air was crisp, and the light was soft, creating a surreal and almost dreamlike quality. I felt a mix of curiosity and apprehension, wondering what lay ahead and what secrets this place might hold. The first step was just the beginning of a journey into the unknown.

I walked slowly, my boots sinking slightly into the soft ground. The path ahead was not clearly defined, but I felt a pull towards the horizon. The landscape was a mix of rolling hills and flat, open areas. The colors were muted, with shades of brown, tan, and a hint of green in the distance. The sky above was a pale, hazy blue, with a few wispy clouds scattered across it. The air was still, and the silence was broken only by the faint rustle of my clothing and the occasional crunch of a rock under my foot. I felt a sense of wonder and awe, as if I had discovered a hidden treasure or a secret world. The vastness of the landscape made me feel small, yet at the same time, it gave me a sense of freedom. I was alone, but not lonely. The cold air was invigorating, and the silence was a comforting embrace. I continued to walk, my eyes scanning the horizon for any sign of life or civilization. The path led me through a series of gentle slopes, each one offering a new perspective of the landscape. The light was soft, creating a golden glow that bathed the entire scene. I felt a sense of peace and tranquility, as if all my worries and stresses had been left behind. The journey was a journey of discovery, and I was determined to see where it would lead me. The first step was just the beginning of a journey into the unknown.

As I walked, I noticed the ground beneath my feet. It was a mix of soft earth and small, smooth stones. The texture was uneven, and it felt like I was walking on a surface that had been shaped by the elements over time. The air was still, and the silence was a comforting embrace. I continued to walk, my eyes scanning the horizon for any sign of life or civilization. The path led me through a series of gentle slopes, each one offering a new perspective of the landscape. The light was soft, creating a golden glow that bathed the entire scene. I felt a sense of peace and tranquility, as if all my worries and stresses had been left behind. The journey was a journey of discovery, and I was determined to see where it would lead me. The first step was just the beginning of a journey into the unknown.

### The Journey Continues

The path led me through a series of gentle slopes, each one offering a new perspective of the landscape. The light was soft, creating a golden glow that bathed the entire scene. I felt a sense of peace and tranquility, as if all my worries and stresses had been left behind. The journey was a journey of discovery, and I was determined to see where it would lead me. The first step was just the beginning of a journey into the unknown.

I continued to walk, my eyes scanning the horizon for any sign of life or civilization. The path led me through a series of gentle slopes, each one offering a new perspective of the landscape. The light was soft, creating a golden glow that bathed the entire scene. I felt a sense of peace and tranquility, as if all my worries and stresses had been left behind. The journey was a journey of discovery, and I was determined to see where it would lead me. The first step was just the beginning of a journey into the unknown. The path was not straight, but it felt like it was leading me exactly where I needed to go. The air was still, and the silence was a comforting embrace. I continued to walk, my eyes scanning the horizon for any sign of life or civilization. The path led me through a series of gentle slopes, each one offering a new perspective of the landscape. The light was soft, creating a golden glow that bathed the entire scene. I felt a sense of peace and tranquility, as if all my worries and stresses had been left behind. The journey was a journey of discovery, and I was determined to see where it would lead me. The first step was just the beginning of a journey into the unknown.



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Solen, in dem er eine gewisse Zeit nach Vermischung mit dem Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die bis dahin koagulierten Teilchen durch gelindes Erhitzen ausschied (heiße Methode), oder in dem er das Abscheiden mittels mäßigen Umrührens bewerkstelligte (kalte Methode) und sodann in beiden Fällen den in Lösung gebliebenen Kupfergehalt analytisch bestimmte.

Er fand, dass die „Koagulationskurven“ zusammenfallen, falls als Ordinate der nicht koagulierte Gehalt (in Bruchteilen des Anfangsgehaltes ausgedrückt) und als Abszissen die Zeiten, in einem gewissen Verhältnis verkürzt oder vergrößert, aufgetragen wurden. Die zur Fällung eines gewissen Bruchteiles der Anfangsmenge erforderlichen Zeiten waren umgekehrt proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und einer gewissen, zwischen 5 und 6 schwankenden Potenz der Elektrolytkonzentration  $c$  in der Lösung.

Dies stimmt genau mit unsern Schlüssen überein, wenn wir den Wirkungskoeffizienten  $\epsilon$  proportional  $c^5$  oder  $c^6$  annehmen. Dieses Potenzgesetz, welches allerdings auch Freundlich u. Ishizaka <sup>und Sano</sup> in andern Fällen mit gewisser Näherung bestätigt fanden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich bewirkt der Elektrolyt unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Koagulation und andererseits wird wieder bei wachsender Menge desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, so die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration gar nicht beeinflusst wird (Vergl. S. 17). Der so auffallend hohe Exponent des Potenzgesetzes drückt nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Bereich für Änderungen von  $c$  so äusserst empfindlich ist.

Es wäre äusserst wichtig, die Abhängigkeit des Wirkungskoeffizienten  $\epsilon$  von der Elektrolytkonzentration im ganzen Gebiet der letzteren experimentell ~~fest~~ festzustellen, was durch jene Ähnlichkeitsgesetze in einfacher Weise ermöglicht ist. Damit wäre eine Frage, welche bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten u. dergl. in recht roher Weise beantwortet wird, exakt gelöst.

~~Die~~ Paine's Versuche ergaben <sup>noch</sup> überdies ein recht merkwürdiges Ergebnis: dass nämlich nach dem Zusetzen des Elektrolyten eine gewisse, recht beträchtliche „Inkubationszeit“ verstricht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung eintritt, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve \* P (Fig. 2) erinnert an antikatolytische Vorgänge und tatsächlich haben Freundlich und seine Mitarbeiter, Zottermoser, u. A. in dem Koagulationsprozess einen antikatolytischen







Vorgang vermutet, eine Anschauung, auf welche wir später noch zurückkommen werden.

Der von uns angenommene Mechanismus hat mit Autokatalyse gar nichts zu tun und auf den ersten Blick ~~ist~~ <sup>erscheint</sup> die Existenz der Inkubationszeit mit unserer Theorie unvereinbar zu sein. Betrachten wir aber den Mechanismus der "kalten" Methode Taine's genauer, welche auf Abscheidung des Koagulum durch Umrühren beruht, und versuchen wir den Einfluss der Bewegung abzuschätzen, indem wir annehmen, die Lösung sei in "lamellare" Schichtung parallel zu X, entlang der YZ Ebene begriffen.

Infolge der <sup>sicheren</sup> gegenseitigen Verschiebung der Flüssigkeitsschichten müßten dann Zusammenstöße zwischen den suspendierten Teilchen entstehen, selbst wenn dieselben keine Brown'schen Bewegungen ausführen würden, und zwar ~~betrachtet man~~ <sup>kann</sup> deren Häufigkeit schätzungsweise ermittelt werden, ~~indem~~ <sup>indem</sup> man sich ein Teilchen im Koordinaten Ursprung unbeweglich denkt, mit einer ~~dem~~ <sup>seinem</sup> Durchmesser R gleichen Wirkungskugel umschreiben, ~~und~~ <sup>das</sup> während der übrigen Teilchenmittelpunkte mit Relativgeschwindigkeiten verschoben werden, welche den Abständen der betreffenden Schichten proportional sind. Beträgt das Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial z}$ , so ist  $2 \frac{\partial u}{\partial z}$  die Geschwindigkeit der Schicht <sup>... 2 dz</sup> 2 (von welcher der Teil ~~ist~~  $2 dz \sqrt{R^2 - z^2}$  in den Bereich der Wirkungskugel gehört; die Anzahl der pro Sekunde der Wirkungskugel durchströmenden Teilchen wird also gegeben durch:

$$n = 4 \frac{\partial u}{\partial z} \nu \int_0^R 2 \sqrt{R^2 - z^2} dz = 4 \frac{\partial u}{\partial z} R^3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{4}{3} R^3 \nu \frac{\partial u}{\partial z}$$

Die ~~relative~~ <sup>(10)(19)</sup> Wirkung der Bewegung, im Verhältnis zur koagulierenden Wirkung der Brown'schen Molekularbewegung, ist also ihrer Größenordnung nach bestimmt durch den Ausdruck:

$$\beta = \frac{1}{62} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{R^2}{D} = \frac{4}{15} \frac{r^3 \nu}{D} \frac{\partial u}{\partial z} \quad \dots \quad (28)$$

~~Es hängt also~~ Es hängt also die koagulierende Wirkung des Umrührens in erster Linie von der Teilchengröße ab. Nehmen wir z.B. für Trigmondy's <sup>Schlämungen</sup> ~~Suspensionen~~ ( $r = 2.4 \cdot 10^{-6}$  cm) ein Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$  an, so würde sich  $\beta$  von der Größenordnung  $10^5$  ergeben, aber schon für ~~z.B.~~  <sup>$r = 1 \mu$</sup>  würde  $\beta = 1$  folgen. Man kann also wohl kurz sagen: mäßiges Umrühren ist ohne jeden Einfluss auf die Koagulation der Smikronen und Submikronen, aber es vergrößert in außerordentlichem Maße die Koagulationsgeschwindigkeit der mikroskopischen Teilchen. Letztere werden somit durch Umrühren sehr rasch gefällt, während die Submikronen in Lösung verbleiben.

Die von Taine beobachtete Inkubationszeit wäre also als Zeitdauer anzusehen, welche verstreichen muß, bevor sich Teilchen von einem gewissen mikroskopischen Größengrad in merklicher



The first part of the paper is devoted to a discussion of the  
 various methods of determining the value of the constant  $k$  in the  
 equation  $y = kx^2$ . It is shown that the method of least squares  
 gives the most accurate results, and that the value of  $k$  is  
 independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The second part of the paper is devoted to a discussion of the  
 various methods of determining the value of the constant  $k$  in the  
 equation  $y = kx^2$ . It is shown that the method of least squares  
 gives the most accurate results, and that the value of  $k$  is  
 independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The third part of the paper is devoted to a discussion of the  
 various methods of determining the value of the constant  $k$  in the  
 equation  $y = kx^2$ . It is shown that the method of least squares  
 gives the most accurate results, and that the value of  $k$  is  
 independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The fourth part of the paper is devoted to a discussion of the  
 various methods of determining the value of the constant  $k$  in the  
 equation  $y = kx^2$ . It is shown that the method of least squares  
 gives the most accurate results, and that the value of  $k$  is  
 independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.

$$y = kx^2 \quad \text{or} \quad \frac{y}{x^2} = k$$

The value of  $k$  is determined by the method of least squares.  
 The value of  $k$  is independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.

$$\frac{y}{x^2} = k \quad \text{or} \quad \frac{y}{x^2} = \frac{1}{k}$$

The value of  $k$  is determined by the method of least squares.  
 The value of  $k$  is independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The value of  $k$  is determined by the method of least squares.  
 The value of  $k$  is independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The value of  $k$  is determined by the method of least squares.  
 The value of  $k$  is independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.  
 The value of  $k$  is determined by the method of least squares.  
 The value of  $k$  is independent of the units in which  $x$  and  $y$  are measured.



kurze Zeit bilden.<sup>\*)</sup> Um sich eine <sup>(wenn auch rohe)</sup> Vorstellung vom quantitativen Verhalten zu bilden, nehmen wir an, das Umrühren bewirke Fällung aller Teilchen, welche aus mehr als  $k$  Primärteilchen bestehen, wobei  $k$  eine große Zahl ist. Die Menge der in Lösung bleibenden Substanz wird dann gemäß unserer Formeln (24) proportional sein mit dem Ausdrucke:

$$y = v_1 + 2v_2 + 3v_3 + \dots + kv_k = 1 - \left(\frac{x}{x+1}\right)^k \left[1 + \frac{kx}{x+1}\right]$$

welcher für große Werte der Zahl  $k$  und des Verhältnisses  $\frac{x}{1}$  übergeht in

$$\lim y = 1 - \left(1 + \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}} \quad \text{----- (29)}$$

wenn die Größe  $\frac{x}{1}$  mit  $x$  bezeichnet wird. Die <sup>(gepunktete)</sup> Curve  $y$  (Fig. 2) hat in der Tat einen etwas ähnlichen Verlauf wie die von Paine gezeichnete (P), wenn auch die scharfe Ecke etwas abgerundet erscheint, und durch einen der Abszisse  $x = \frac{1}{3}$  entsprechenden Wendepunkt ersetzt ist.

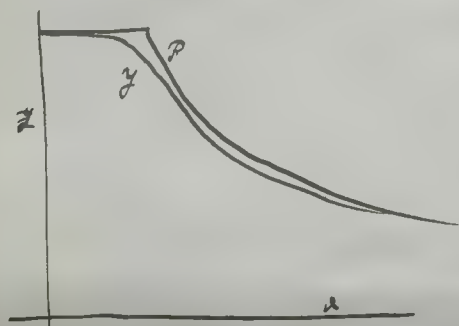


Fig. 2.

An eine quantitative Übereinstimmung in allen Einzelheiten ist bei einer derartigen Abschätzung natürlich nicht zu denken, aber wohl kann man wohl sagen, dass sich die Existenz der Inkubationszeit und der allgemeine Verlauf der Erscheinung nach unserer Theorie ganz ungenötigt erklären.

## VI. Vergleich mit Viskositätsmessungen.

~~Die meisten Messungen über Koagulationskinetik sind nach~~ Die Methode, nach welcher die meisten der eingangs erwähnten Untersuchungen über Koagulationskinetik ausgeführt wurden, besteht in der Messung der sukzessiven Zunahme der Zähigkeit der koagulierenden Lösung. Anfanglich schien es, als ob die Resultate derselben <sup>im Allgemeinen</sup> ~~in gewisser Hinsicht~~ in ähnlichen Schlüssen führten wie jene der Arbeit Paine's. Ehrmlich und Ischizaka bestätigten nämlich den zweiten Teil des Ähnlichkeitsgesetzes, indem die Kurven, welche für koagulierendes  $Al(OH)_3$ -Sol die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Zeit ausdrücken, für verschiedene Elektrolyt Konzentrationen bei gegebenem Kolloidgehalt affin waren, in der Art wie dies auch unsere „einfachste“ Theorie erwarten lässt. Durch die schöne <sup>(Untersuchung desselben Substanzes)</sup> noch viel ausführlichere ~~Arbeit~~ von Gamm ist diese Behauptung allerdings etwas eingeschränkt worden, indem die Ähnlichkeit sich auf die einwertigen, schwach koagulierenden Elektrolyte beschränkt, während die mehrwertigen Elektrolyte individuelle Unterschiede aufweisen, welche mit deren starker Adsorbierbarkeit zusammenhängen dürften oder auch

<sup>\*)</sup> Ähnliche Vermutungen, in weniger bestimmter Form geäußert, finden sich auch bei Paine.



120

... ..

... ..

... ..

... ..



... ..

... ..



vielleicht auch auf einer Abhängigkeit des Koeffizienten  $z$  von der Teilchengröße beruhen könnten (Vgl. S. 21) (26)

Was ~~hier~~ aber noch wichtiger ist, der erste Teil des Ähnlichkeitsprinzips wäre zufolge Gamm's Aussagen<sup>\*)</sup> überhaupt unzutreffend, indem für verschiedenen Kolloidgehalt keine Ähnlichkeit der betreffenden Viskositätskurven besteht; ins besondere verschiebt sich der Wendepunkt jener Kurven mit zunehmender Kolloidkonzentration immer mehr gegen den Anfangspunkt zu und wird bei stärkerer Konzentration ganz unmittelbar. Es gelingt auch nicht, jene Kurven durch eine einheitliche empirische Formel darzustellen. Während Frummloch und Ishizaka Gleichungen der Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x (1 + b_1 x) (1-x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k_1' x (1 + b_1' x) (1-x) \quad \text{--- (30)}$$

bestimmen, finden Gamm und Frummloch, dass dasselbe für einen größeren Bereich der Zähigkeitsänderung unzureichend ist, und verwenden für den Anfang~~spunkt~~ jedes Versuches, von ca. 10 bis 60 Prozent Viskositätsänderung (also mit Ausschluss des ersten Stadiums!) eine autokatalytische Gleichung erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (1 + b_2 x) (1-x) \quad \text{--- (31)}_1$$

dagegen ~~beobachtet~~ ~~60 Prozent~~ für den späteren Verlauf eine analoge Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (1 + b_2 x) (1-x)^2 \quad \text{--- (31)}_2$$

betrachtungsweise, bei höheren Konzentrationen, die einfache Reaktionsgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k'' (1-x)^2 \quad \text{--- (31)}_3$$

Dabei treten aber selbst in den betreffenden beschränkten Anwendungsbereichen fast für jede Kurve beiderseitige, bis über 20% betragende Schwankungen der Konstanten  $k$  auf. Dieselben scheinen sonst wenig von der Konzentration abzuhängen, aber eine formelmäßige Zusammenfassung des ganzen auf verschiedene Konzentrationen bezüglichen Materials wird gar nicht versucht.

Auf die Frage nach der mathematischen Darstellung jener Kurven werden wir noch zurück kommen, aber vor Allem müssen wir uns klar werden: warum versagt hier das Ähnlichkeitsgesetz bei Veränderung der Konzentration? Die Antwort ist gewissermaßen im I Abschnitt Gesagten sehr nahelegend: weil die Viskosität<sup>\*\*)</sup> kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Würde die Zähigkeit einer Suspension von Teilchen gewisser Art proportional mit der Anzahl derselben zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung, bezogen auf Anfangs- und Endzustand der Koagulation, als Endpunkte  $\left[ x = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_0 - \eta_1} \right]$ ,

<sup>\*)</sup> Vgl. insb. S. 85-89 und S. 108-114. Gewisse Zweifel hinsichtlich scheinen auch Gamm Frummloch aufzutragen zu sein.

<sup>\*\*)</sup> Dazu kommt noch die große Verschiedenheit der Resultate, welche ~~hier~~ mittels <sup>der</sup> verschiedenen Methoden erhalten werden (Vgl. Gamm's Arbeit).







zwar nicht als rationelles Maß, aber doch als Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustandes für verschieden konzentrierte Lösungen brauchbar. Man gilt aber die Proportionalität der Viskositätsänderung mit dem Gehalt nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei größerer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben außer Zweifel.<sup>\*)</sup> Es folgt dies sowohl aus theoretischen Überlegungen, wenn Einstein's diesbezügliche Annäherungs-Rechnung auf die höheren Glieder der Entwicklung ausgedehnt wird, wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

So findet man auch aus den von Gamm angegebenen relativen Viskositätswerten der koagulierten Lösungen, dass das Verhältnis der Zähigkeitszunahme  $(\mu - \mu_0)$  zum Gehalt  $\varphi$  (die Zahlen der dritten Reihe der ~~bevorstehenden~~ nebenstehenden Tabelle) fortwährend steigt:

$\varphi$	0	1.1	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
$\frac{\mu}{\mu_0}$	1.000	1.260	1.429	1.575	1.837	2.175	2.897
$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 \varphi}$		0.236	0.286	0.287	0.335	0.392	0.474

Während also bei genügend verdünnten Zerteilungen kugelförmiger starrer Teilchen die Einstein'sche Formel:  $\mu = \mu_0 \left[ 1 + \frac{5}{2} \varphi \right]$  — (32)

gilt, welche die Viskosität  $\mu$  als Funktion des Volumens  $\varphi$  ausdrückt, welches die in 1 cm<sup>3</sup> der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei größeren  $\varphi$ -Werten die höheren Potenzen von  $\varphi$ , welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht. Es ist also die relative Zähigkeitszunahme  $\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$  eine von der Hand ~~nicht~~ unbekannte Funktion  $f(\varphi)$  des „wirksamen Volumens“  $\varphi$ .

Dass während der Koagulation überhaupt eine Zähigkeitszunahme stattfindet, rührt offenbar davon her, dass Teilchenaggregate ein größeres Volumen einnehmen (<sup>denselben</sup> „stabilisieren“) als die Teilchen selbst, dass also das  $\varphi$ -Volumen sich vergrößert, in dem Maße als einfache Teilchen verschwinden und vielfache Teilchen auftreten. In dem Augenblicke, wo für zwei Lösungen die Verhältnisse der Teilchenzahlen  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_1} = \dots = \frac{v_k}{v_1}$  gleich sind, müssen also ihre wirksamen Volumina  $\varphi$  im Verhältnis des Substanzgehaltes, also auch der anfänglichen Teilchenzahlen  $v_0$ , stehen.

Da andererseits jene Verhältnisse  $\frac{v_2}{v_1}$  u. v. v. gemäß den Formeln (24) gewisse Funktionen der Zeit und des Parameters  $\frac{1}{T} = \frac{4HT}{3N\mu}$   $\varepsilon v_0$  sind, folgt dass die Viskosität, als Funktion der Zeit und der Anfangs-Konzentration des Kolloids

<sup>\*)</sup> Vgl. A. v. Smoluchowski, Koll. Zf. 18, 190, 1916.



The first part of the paper is devoted to a discussion of the  
 general principles of the theory of the  $\alpha$ -particle.  
 It is shown that the  $\alpha$ -particle is a helium nucleus  
 consisting of two protons and two neutrons.  
 The mass of the  $\alpha$ -particle is found to be  
 approximately four times that of the proton.  
 The charge of the  $\alpha$ -particle is found to be  
 equal to the charge of two protons.  
 The velocity of the  $\alpha$ -particle is found to be  
 of the order of  $10^8$  cm/sec.

TABLE I			
Time (sec)	Distance (cm)	Velocity (cm/sec)	Acceleration (cm/sec <sup>2</sup> )
0	0	0	0
1	1.5	1.5	1.5
2	3.0	3.0	3.0
3	4.5	4.5	4.5
4	6.0	6.0	6.0
5	7.5	7.5	7.5
6	9.0	9.0	9.0
7	10.5	10.5	10.5
8	12.0	12.0	12.0
9	13.5	13.5	13.5
10	15.0	15.0	15.0

The second part of the paper is devoted to a discussion of the  
 experimental results obtained by Rutherford and his  
 co-workers. It is shown that the  $\alpha$ -particle is a  
 helium nucleus consisting of two protons and two  
 neutrons. The mass of the  $\alpha$ -particle is found to be  
 approximately four times that of the proton. The  
 charge of the  $\alpha$ -particle is found to be equal to the  
 charge of two protons. The velocity of the  $\alpha$ -particle  
 is found to be of the order of  $10^8$  cm/sec. The  
 acceleration of the  $\alpha$ -particle is found to be of the  
 order of  $10^{10}$  cm/sec<sup>2</sup>. The results of the  
 experiments are compared with the theoretical  
 predictions of the theory of the  $\alpha$ -particle. It is  
 shown that the experimental results are in good  
 agreement with the theoretical predictions.



gegeben sein wird durch einen Ausdruck von der Form:

$$\mu = F[v_0 \Phi(v_0, t)]$$

--- (33)

Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und dem augenblicklichen Wert des auf ein Teilchen entfallenden „wirksamen Volumens“  $\Phi$ , welches wir kurz als „reduziertes“ Volumen bezeichnen wollen. Dieses ist wieder eine Funktion des Produktes aus der Zeit und der ursprünglichen Teilchenzahl  $v_0$ , welches man als „reduzierte“ Zeit  $\vartheta$  bezeichnen könnte.

Ein systematisches Versuchsmaterial sollte die empirische Ermittlung jener unbekannten Funktionen  $F$  und  $\Phi$  ermöglicht, und dies habe ich an den von Sann angegebenen Tabellen IV-XI auszuführen versucht, in dem ich die Funktion  $F$  in der annähernden Form:  $F(\varphi) = \mu_0 [1 + \alpha \varphi + \beta \varphi^2]$  annehme und dieselbe für den Koagulations-Endzustand, als Funktion der relativen Werte des wirksamen Endvolumens  $v_0 \Phi(v_0, t_{\infty})$  — welches ja dem Gehalt proportional sein muss — mittels der für die zwei Gehalte 11 g und 4 g. angegebenen Endwerte  $\mu_{\infty}$  berechne. Es ergab sich:

$$\alpha = 0.146; \beta = 0.082.$$

Diese Berechnungsart wäre ganz gerechtfertigt, wenn die betreffenden  $\mu_{\infty}$  Werte wirklich vollständiger Koagulation entsprechen hätten; nun aber ist zu bedenken, dass man beim Gehalt 11 g. fast viermal so lange zu warten hat, ~~als~~ als beim Gehalt 4 g., damit entsprechende Koagulationszustände erreicht werden. Aus dem Vergleich der provisorischen Zählgastkurven [ausgedrückt in  $\frac{\eta}{c}$  als Funktion von  $\vartheta$ ] ersieht man, dass zur Zeit  $t = 90$  Minuten beim Gehalt  $\approx 11$  noch nicht der Endwert  $\frac{\eta}{c}$  sondern erst 0.893 desselben erreicht waren. Führt man eine dem entsprechende Korrektur in die Berechnung ein, so ergibt sich die Funktion  $F$  in der Form:

$$F = \mu = \mu_0 [1 + 0.198 \varphi + 0.069 \varphi^2]$$

---- (34)

Auf Grund dieser Formel habe ich in den von Sann angegebenen Tabellen für jeden ~~Teilchen~~ Zählgastwert  $\mu$  das zugehörige wirksame Volumen  $\varphi$  berechnet und die durch den Gehalt  $g$  dividierten Zahlen  $\varphi$  — welche somit relative Werte des ~~reduzierten~~ <sup>reduzierten</sup> Volumens  $\Phi$  bilden — mit den zugehörigen Werten der ~~reduzierten~~ <sup>reduzierten</sup> Zeiten  $\vartheta$  zusammengestellt. Es zeigte sich, dass trotz der unnormalen Verschiedenheiten ~~der~~ in den für verschiedene Konzentrationen gelten den Zählgastkurven für alle sehr nahe dieselbe Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Volumen  $\Phi$  und







der reduzierten Zeit  $\tau$  besteht. Als Beispiel seien die zwei (auf den Schalt 1'4 und 4'0 bezüglichen) Tabellen angeführt (wobei die Zählgasten <sup>extrem,</sup> direkt durch <sup>beobachteten</sup> Ausflusszeiten ersetzt sind) ~~und abgelesen~~  
Schalt: 1'4 g.

$\tau$	$\mu$	$\Phi$	$\vartheta$	$\Phi_{rel}$
52'0	52'4	0'138	0	0'138
52'10	53'0	0'185	2'2	0'185
52'20	54'4	0'292	5'5	0'292
10	57'0	0'470	11	0'470
15	59'2	0'615	16'5	0'615
22	60'6	0'698	24'2	0'698
30	61'8	0'767	33'0	0'767
40	62'8	0'825	44'0	0'825
50	63'2	0'845	55'0	0'845
60	63'6	0'867	66'0	0'867
75	63'9	0'884	82'5	0'884
90	64'0	0'888	99'0	0'888

Schalt: 4'0 g.

$\tau$	$\mu$	$\vartheta$	$\Phi_{rel}$
0	56'7	0	0'125
2	77'7	8	0'421
5	109'0	20	0'721
10	119'6	40	0'805
15	125'8	60	0'852
22	129'8	88	0'881
30	132'0	120	0'896
40	135'4	160	0'921
60	139'2	240	0'946
180	147'2	720	1'000

Nur die auf den Schalt 2'0 g. bezügliche Versuchreihe fällt aus dem regelmäßigen (wie übrigens schon in der Tabelle S. 27 ersichtlich) Bilde erheblich heraus, was wohl einer zufälligen Fehlerquelle zuzuschreiben ist. Die graphische Darstellung der auf die Werte des Schalters 1'4, 1'5, 2'5, 3'0, 4'0 g. bezüglichen  $\Phi, \vartheta$  Werte (Fig. 3) führt uns den Grad der Ähnlichkeit noch besser vor Augen. Als angemessener empirischer Ausdruck jenes Zusammenhanges ist in dieselbe auch die Kurve 
$$\Phi = 0'131 + 0'869 \left[ \frac{\vartheta}{\vartheta + 3'94} \right]^3$$
 eingetragen, auf welche wir sofort zu sprechen kommen. ----- (35)

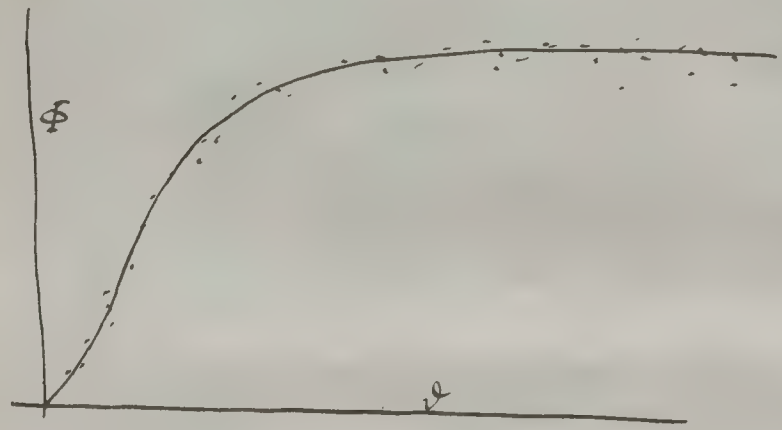


Fig. 3.

Mit Aufwand größerer Rechenarbeit ließen sich die Koeffizienten in der bei den empirischen Formeln gewiss noch passender bestimmen, so dass die noch bestehenden Abweichungen verringert würden, aber auch so dürfte diese Zusammenstellung genügen, um die Existenz des theoretischen

Ähnlichkeitsgesetzes klarzulegen, welche in den direkten Viskositätskurven bis zur Unkenntlichkeit verhielt war.

Als Detail, welches in der Figur nicht zur Geltung kommt, sei noch bemerkt, dass die <sup>angenommene</sup> gemeinsame reduzierte Kurve im ersten Augenblick horizontal verläuft, dann







resch ansteigt <sup>und für den Wert  $\tau = 394$</sup>  einen Wendepunkt besitzt. Sie erinnert also wirklich an auto katalytische Reaktionskurven und es scheint dies die in neuerer Zeit so häufig geäußerte Ansicht zu stützen, dass der Mechanismus der Koagulation tatsächlich auto katalytischer Natur ist.

Nur um zu zeigen, wie ~~unbegründet~~ <sup>unbegründet</sup> ein solcher Schluss <sup>ist</sup>, wollen wir zeigen dass auch unsere Formeln (24), welche nichts mit Auto Katalyse zu tun haben, ähnliche Folgerungen ~~ableiten~~ <sup>ableiten</sup> lassen. Im Falle eines Aggregates kugelförmiger Teilchen ist selbst bei der dichtesten Anordnung das „wirksame Volumen“ in einem bestimmten Verhältnis ( $\frac{3}{2}$  mal) größer als das Substanzvolumen, und zwar besteht das Zusatzvolumen aus lauter kongruenten Raumteilen von gleicher, durch vier konkave Kugelflächen und vier Ebenen begrenzter Gestalt, wie solche beim Zusammentritt von vier einander berührenden Kugeln entstehen. Wird das Volumen eines solchen Raumteles mit  $\delta$ , das Kugelvolumen mit  $\omega$  bezeichnet, so kann als „wirksames Volumen“ eines Aggregates von 4 Kugeln die Größe  $4\omega + \delta$  angesehen werden, als Volumen von 5 Kugeln:  $5\omega + 2\delta$ ; 6 Kugeln:  $6\omega + 3\delta$  u. s. v., in dem ~~bei~~ jedesmal bei Hinzutritt einer neuen Kugel ein Zuwachs  $\omega + \delta$  in Rechnung zu stellen ist.

Das gesamte wirksame Volumen des Kolloids, welches die Teilchenzahlen  $v_1, v_2, v_3, \dots$  enthält, wäre demnach, mit Benützung von (24)

$$\varphi = (v_1 + 2v_2 + 3v_3) \omega + v_4 (4\omega + \delta) + v_5 (5\omega + 2\delta) + v_6 (6\omega + 3\delta) + \dots$$

$$= \omega \sum k v_k + \delta \sum k v_{k+3} = \omega v_0 + \delta v_0 \left( \frac{\tau}{\tau+1} \right)^3$$

und <sup>für</sup> das reduzierte Volumen

$$\Phi = \omega + \delta \left[ \frac{\tau}{\tau+1} \right]^3 \quad (36)$$

Man würde man somit theoretisch genau dieselbe Formel <sup>ableiten</sup> ~~(34)~~ <sup>erhalten</sup> wie Gleich (35), welche wir als angenäherten empirischen Ausdruck der Messungen Saunders fanden.

Trotz dieser Übereinstimmung möchte ich dieser Formel keinen grossen Wert beilegen, da einerseits die empirischen Grundlagen, namentlich für das Gebiet kleiner  $\tau$ , unzureichend sind, andererseits die theoretische Voraussetzung unserer Betrachtung, die Kugelform der Teilchen und deren Zusammenballen zu dichten Aggregaten, sich auf derlei zu Gelen kugelbirmen Kolloide wie  $Al(OH)_3$  gar nicht anwenden lässt. Der procentuell so bedeutende Einfluss <sup>\*)</sup> des Erhaltes ~~an~~ auf die Fähigkeit der unkoagulierten Lösung beweist, dass schon das wirksame Volumen der Primärteilchen ca. 50 mal größer war als ihr Eigenvolumen, und

~~der Wert des Verhältnisses  $\frac{\delta}{\omega}$  zeigt,~~ <sup>\*)</sup> Denn das Glied 0498  $\varphi$  der Formel (34) entspricht dem Glied  $\frac{\delta}{\omega} \varphi$  der Formel <sup>(32)</sup> Einstein's, also beträgt das wirksame Volumen:  $\varphi = 0.0792 \Phi$ . Das ~~bedeutet~~ <sup>bedeutet</sup> einen Erhalt 14 g.  $Al(OH)_3$  im Liter was somit  $\varphi = 0.012$ , während das Eigenvolumen nur  $\varphi = 0.0005$  auskommt; es deutet das nur zur allgemeinen Schätzung, denn eine exakte Interpretation ist durch die früher erwähnten Divergenzen zwischen den noch verschiedenen Methoden ausgeführter Viskositätsbestimmungen unmöglich gemacht.







der Wert des Verhältnisses  $\frac{t}{c}$  zeigt, dass auch der Volumensatz während der Koagulation der Teilchen weit größer ist als der obigen Theorie entspricht. Man kann sich das erklären, wenn man die Existenz von starren Wasserhüllen ~~um~~ <sup>um</sup> die Teilchen annimmt, oder was mir plausibler scheint, wenn man annimmt, die Teilchen setzen sich aus Kristallnadeln, etwa nach Art von Schneeflocken zusammen.

Jedenfalls sehen wir, dass die Existenz des Wendepunktes in der reduzierten Zeitpunktskurve an sich noch durchaus keinen Beweis für einen auto katalytischen Mechanismus der Koagulation bildet und dass sich die systematischen Messungen von J. Gamm in ganz ungenügender Weise in unsere Theorie einordnen lassen.

Was aber die Viskositätsmethode im Allgemeinen anbelangt, so ist wohl ersichtlich, dass die theoretische Interpretation des rohen Beobachtungsmaterials erhebliche Schwierigkeiten bietet, dass aber eine ~~direkte~~ <sup>unmittelbare</sup> mathematische Formulierung derselben wohl empirische Interpolationsformeln liefert, aber wenig Aufschluss über den eigentlichen Mechanismus der Koagulationskinetik geben kann.

Doch scheint mir diese, durch ihre ~~Benutzung~~ <sup>Benutzung</sup> leichte und allgemeine Anwendbarkeit bemerkenswerte Methode sehr geeignet, wenn es sich um die quantitative Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Elektrolyt konzentrationen handelt. Erweisen sich die betreffenden Viskositätskurven als ähnlich, so ermöglicht das Ähnlichkeitsprinzip eine Bestimmung der Wirksamkeitswerte  $k_1$  durch direkte Vergleichung der betreffenden Zeitparameter. In etwas anderer Weise haben dies bereits Gamm und Fremmlich in jener Arbeit getan, indem sie die stark vom Elektrolytgehalt  $c$  abhängige Konstante  $k_1$  der empirischen Formel (31), als Geschwindigkeitskonstante auffassten und die so gefundene Beziehung zwischen  $k_1$  und  $c$  schließlich durch weikonstantige Formeln:  $k_1 = k c^p$ , [mit Exponenten ~~2~~  $2 < p < 8$ ] ausdrücken.

Es erscheint aber zweckmäßiger, die Vergleichung direkt an den betreffenden Viskositätskurven auszuführen, da sonst die Verwendung der recht mangelhaft stimmenden empirischen Formel Fehler einführen und manche Einzelheiten verdecken kann, ~~abgesehen davon~~, und da überdies das direkte Verfahren weit einfacher ist.

So findet man durch direkte Vergleichung der Zeiten <sup>\*)</sup>, welche bei verschiedenem KCl-Gehalt gewissen Viskositätskurven entsprechen, dass die Ähnlichkeit <sup>hier</sup> nicht exakt besteht, und zwar dass die relativen Werte der Koagulationszeiten für

60, 70, 80, 100 Millimol i. L.- Gehalt im Verhältnis stehen von: \*) a. e. O. Tabellen XVI, XVII, XVIII, XXIV.



...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...  
...the ... of the ...  
...the ... of the ...

...the ... of the ...



$$T_{100} : T_{70} : T_{50} : T_{30} = 1 : 2.75 : 5.92 : 12.7$$

Was ~~es~~ mit den von Saun und Brunnlich berechneten Verhältnis zahlen auch annähernd übereinstimmt. Dies scheint wie schon erwähnt, allgemein für die anorganischen emulsierten Lösungen zu gelten.

Nehmen wir das Beispiel von die auf 5 und 8 Millimol K-Salzylat bezüglichen Zahlenreihen (in Tab. XXXIX), so finden wir nachstehende Zeiten  $t_5$  und  $t_8$  für die zugehörigen Viskositätswerte  $\mu$ :

$\mu$	52.4	52.5	52.9	53.8	55.0	57.7	62.0	65.2	67.4	68.7	70.1
$t_5$	0	12.5	30	56	78	107	135	168	186	206	240
$t_8$	0	2	5	10	15	22	30	40	50	60	75
$t_5/t_8$		6.3	6.0	5.6	5.2	4.9	4.5	4.2	3.7	3.5	3.0

Die von jenen Autoren angewendete Versuchsmethode ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~veraltet~~ da die wichtige Tatsache gar nicht erkennen lassen, dass hier das Verhältnis der zu ~~einigen~~ gewissen Viskositäts werten gehörigen Zeiten stetig abnimmt; es besteht da streng genommen überhaupt keine Ähnlichkeit und die Vergleichung der Geschwindigkeits werte hat da keinen rechten Sinn, weil eben die beiden Prozesse anders verlaufen. Noch auffälliger sind die Anomalien meistens bei mehrwertigen Ionen, indem ~~bei~~ denselben die schließlich resultierenden Endwerte der Zähigkeit bei verschiedenem Elektrolyt gehalt sehr verschieden sind, und Saun und Brunnlich erblicken darin wohl mit Recht einen Zusammenhang mit der starken Adsorbierbarkeit jener Ionen.

Ein eingehendes Spezialstudium eines derartigen Falles, unter ausgeprägter Variation des Kolloid und Elektrolyt gehaltes, könnte vielleicht auch <sup>eine Enttarnung</sup> ~~ein Verständnis~~ dieser komplizierten Vorgänge vom Standpunkt unserer Theorie ermöglichen.

## VII. Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist vorteilhaft, unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen, um zu sehen, ob sich der Mechanismus der letzteren nicht auf diese Weise unserem Verständnis näher bringen lässt. Vor Allen ist da natürlich der grundlegende Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen, oder Atomgruppen, nach den Grundätzen der Wertigkeit, zu einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer größer, ohne Grenzen wachsende Komplexe bildet.

Um also Analoges zu vergleichen, müssten wir einerseits eine bimolekulare Reaktion, andererseits den in S. 14 behandelten Idealfall heranziehen, bei welchem nur die



Received of the ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

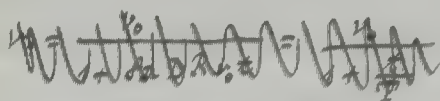
...

...

...



Bildung von Doppeltteilchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere wären von der weiteren Retardierung ausgeschlossen werden. Ein solcher Prozess würde der Reaktionsgleichung (6) genügen:



Setzt man den Wirkungsgrad gleich dem Teilchendurchmesser so erhält die) ~~also wäre die Dauer der~~ Koagulationszeit  $T$  ~~da~~  $(= \frac{3}{4} \frac{N}{H_0} \frac{1}{v_0})$  bereits bei einer Teilchenzahl  $v_0 = \frac{1}{2} \cdot 10^{12} N$ , d. i. für  $\frac{1}{2} \cdot 10^9$  normale wässrige Lösung nur eine Sekunde betragen. Die meist studierten Prozesse der chemischen Kinetik verlaufen also in Umweltzellen

Zeiträumen von ganz anderer — ~~10<sup>6</sup>~~  $10^6$  bis  $10^9$  mal größerer — Größenordnung als die entsprechenden Koagulationserscheinungen. Formell könnte man den Rechnung tragen, indem man einen äußerst kleinen Wirksamkeitskoeffizienten  $\epsilon$  einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstöße zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde. Doch gewinnt man dadurch wenig an Einsicht in das Wesen des Vorganges. Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit ausschließlich durch die Diffusionsbewegungen bestimmt ~~ist~~ <sup>ist</sup> mit ein jeder Zusammenstoß wirksam ist, kommt bei echt chemischen Reaktionen offenbar in erster Linie die Hemmung des Vorganges infolge einer unbekannten, beim Zusammenstoß wirksamen Ursache in Betracht. Dabei muss der Koeffizient  $\epsilon$  mit steigender Temperatur bedeutend zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für  $10^\circ$  Temperaturerhöhung meist auf das 2-25 fache steigt, während die Veränderlichkeit der Zähigkeit in der Formel für  $T$  nur eine Zunahme von ca. 20% bewirken wird.

Oftentimes hat sich Volzmann in seiner Dissoziations-theorie durch Betrachtung der Gleichgewichte mit Rücksicht auf die Annahme gezwungen gesehen, dass der Bereich chemischer Anziehung auf einzelne „empfindliche“ Bereiche beschränkt ist, da sonst, im Falle sphärischer Symmetrie derselben, die Atome eben in ~~solcher~~ <sup>solcher</sup> Weise koagulieren (oder dissoziieren) müssten wie dies bei Kolloiden stattfindet. Dass aber jene empfindlichen Bereiche nur einen so unbedeutenden Teil der Atom-Oberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich und eher ist anzunehmen, dass die Unwirksamkeit der meisten Zusammenstöße auf anderen Ursachen ~~da diese Energie den Bedingungen für Energieungleichheit bei~~ beruht. Jedenfalls sehen wir den Koagulation und chemische Reaktionen zwei Extreme darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsglieder geben wird, die aber in Bezug auf den inneren Mechanismus große, ganz wesentliche Unterschiede aufweisen.



1. The first part of the document is a list of names and addresses, which appears to be a directory or a list of contacts. The names are written in a cursive script, and the addresses are listed below them.



## Zusammenfassung.

I). Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Größe (Zähigkeit u. dergl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmaß nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderlichkeit der Anzahlen der Teilchen oder Aggregate verschiedener Kategorien zu erwarten.

II). Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, dass nach Verstreuung einer kolloidalen Lösung mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Ausdehnungsbereiche in Wirkung treten, dass aber die Brown'sche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Ausdehnungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Größe jener Ausdehnungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellen den Weise mit der Elektrolytkonzentration und der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen.

III). Für den Grenzfall „rascher“ Koagulation, infolge relativ großen Elektrolytzusatzes, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Ausdehnungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt.

Unter Voraussetzung kugelförmiger Ausdehnungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit  $t$  gebildet haben, Formeln (23, 24) ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dasselbe entspricht in Bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionsgleichung.

IV). Diese Formeln stehen mit  $\approx$  vorläufigen, von Edmond an koagulierenden Goldlösungen ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, dass die Größenordnung des Ausdehnungsbereiches in jenen Fällen ungefähr dem Teilchen durchmesser entspricht, d. h. dass die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Ausdehnung eintritt.

V). Durch Einführung der Annahme, dass von den Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil  $\epsilon$  zur Vereinigung führt, lässt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so dass sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann.

VI). Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Aussagen H. Paine's, wie auch jene welche J. Gorm bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren







angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit ~~der~~ von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. ~~Das~~ Die bei Veröndung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des  $\xi$  von der Teilchengröße oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen.

VII). Die "Rasche" Koagulation und die chemische Reaktionsprozesse bilden zwei entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzterem bedrkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, dass nur ein ganz unbedeutender Teil der Molekularstöße zu chemischer Vereinigung führt.

Krakau, Juli 1916.

Adresse d. Verfasser: Prof. Dr. M. v. Smoluchowski

Krakau, Studencka 27





Ein Text. brief f physikalische Chemie

Abgeändert am 11/8 1916





sind doch unsere Kenntnisse betreffs des quantitativen Verlaufs des  
Proz. Pures sowie betreffs des Mechanismus des ganzen Vorgangs  
einstweilen mangelhaft. Die meisten Forscher begnügen sich mit qualitativen  
Überlegungen oder stellen ihre Resultate

sch auch trüben

So ~~unf~~ <sup>ist</sup> ~~genue~~ <sup>auch vornehm</sup> die Literatur über Thapsalation Kolloidaler Lösungen aussagen ist, ~~und daher~~

~~Kann Versuch gemacht, eine nat. chem. Analyse d. Thierin der Keimzeit dieses Proz. in bedenklicher Weise~~

~~ist auch das auf dem~~  
 2  
 2. ~~antarktisch.~~ Indien interessante Arbeiten von A. Caine, S. Kiyazawa, N. Ishizaka, <sup>B</sup> Frenkel.

Ganz, und allerdings  
~~und diese Mitarbeiten, in denen eine mathematische Formellierung nach Art der Gleichungen der~~

[illegible]

~~und die~~, im ~~Wald~~ ~~Formen~~ zusammengefasst wird, ~~als~~ ~~einige~~ ~~Ergebnisse~~, die ~~gibt~~:  
Lottomasse (mit ~~Vorname~~ begnügen), ~~in~~ ~~der~~ ~~Hand~~

*Lotterhouse*

Tabellen oder Curvenform wiederzugeben, da die mathematische ~~Funktion~~ <sup>Wiedergabe derselben auf außerordentlichem Schwierigkeit</sup> steht.

K. von Meissel schreibt ja die Produktion Substanz auf sich wasser. Sollte der einzig beachtete

2. sein, <sup>↑</sup> Doch ist gegen die vorstehenden Vermuthungen eines mathematischen Zusammenhangs ein schwerwiegendes

Einmal zu erhalten ist, indem sie sich sämtlich auf Eigenschaften wie Zähigkeit, relative Menge der

unter bestimmten Bedingungen in Lösung befindlichen Substanz, Leitet durch Löslingsmittel, Wasser, welche

~~Ihre Eigenschaften~~ <sup>siehe</sup> ~~in der Tabelle~~ <sup>in Anhang verschaltet</sup> und größtenteils unbekannter Weise, sowohl von der Anzahl, wie der Größe, Gestalt  
~~und Komplexität~~ <sup>stufenweise</sup>

<sup>strukturell</sup>  
Kern der Kolloidteilchen, bzw. die sich allmählich bildenden Aggregate ~~alsdann~~ ~~aus denen sich~~

und ferner des Wertes in Rücksicht auf die Stärke  
~~und ferner des Wertes in Rücksicht auf die Stärke~~  
 und ferner des Wertes in Rücksicht auf die Stärke

Man kann ~~nicht~~ <sup>schon</sup> erwarten, einfache und allgemeine Gesetze zu finden, die für alle Völker und alle Zeiten gelten. Es ist daher zu erwarten, dass die Gesetze, die für ein Volk und eine Zeit gelten, auch für ein anderes Volk und eine andere Zeit gelten. Die Gesetze, die für ein Volk und eine Zeit gelten, sind also die Gesetze, die für ein anderes Volk und eine andere Zeit gelten. Die Gesetze, die für ein Volk und eine Zeit gelten, sind also die Gesetze, die für ein anderes Volk und eine andere Zeit gelten.

stern für den Dampfdruck, <sup>der</sup> die Zähigkeit oder die optischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, welche

aus zwei <sup>in Reaktion</sup> ~~anfeinander~~ stehenden Komponenten <sup>zusammengesetzt</sup> besteht. Einfache Ersetzungsreaktionen bestehen in letzterem

Falle nur für die Änderungen der Kontakzahlen; ~~Werte~~ ebenso sind sie bei der Kegelstein nur für

die Änderungen der Ausgaben von Teilchen bestimmter Setzungen zu erwarten, nicht für den resultierenden

Gesamt effkt. <sup>von diesem Standpunkt waren</sup> Als rationelles Versuchsmaterial nur <sup>es bestimmt ist, was man sich vorstellen kann</sup> ~~die~~ direkten Teilchen zählungen <sup>ganz, sicher, neu</sup> (ansuchen,

→ wir nehmen solche ~~Bedingungen~~ <sup>Werte</sup> nach trigonometrischen Methoden an (Soll Lösungen annehmen lassen) <sup>(soll auch im Folgenden)</sup>

~~folgende~~ sollen Vorläufe von ~~Einwand~~ jetzt mitgeteilte Aussagen über erste Prüfung

für meine Theorie bilden. ~~Dieses Merkmal ist~~ ~~kollektive~~ ~~Aspekte~~ ~~der~~ ~~Thompson'schen~~ ~~Theorie~~  
(C) ~~in diesem Fall~~

(C) Wir werden sehen, dass ein ~~totales~~ <sup>prinzipiell</sup> ~~einheitliches~~ <sup>darstelltes</sup> ~~Ergebnis~~ <sup>vielfach</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~bestimmten~~ <sup>bestimmten</sup> ~~Werten~~ <sup>Werten</sup> ~~beschrieben~~ <sup>beschrieben</sup> ~~werden~~ <sup>werden</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~erklärt~~ <sup>erklärt</sup> ~~werden~~ <sup>werden</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~der~~ <sup>in</sup> ~~eine~~ <sup>ein</sup> ~~bestimmte~~ <sup>bestimmte</sup> ~~Erklärung~~ <sup>Erklärung</sup> ~~finden~~ <sup>finden</sup>.

... magelt es sich ...  
 und es scheint ...  
 ... der verschiedenen ...  
 ... der ...

Hardy, welcher diese ~~zusammenhang~~ <sup>zusammenhang</sup> zuerst bemerkte, wollte ihn durch eine Schutzwirkung der dichten Doppelschicht erklären, indem ~~das~~ <sup>das</sup> ~~bei~~ <sup>bei</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Teilchen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~entstehende~~ <sup>entstehende</sup> ~~starke~~ <sup>starke</sup> ~~Katzenkloster~~ <sup>Katzenkloster</sup> ~~Strom~~ <sup>Strom</sup> ~~hervorgerufen~~ <sup>hervorgerufen</sup> ~~würde~~ <sup>würde</sup>, die ~~das~~ <sup>das</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Teilchen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~auszuweichen~~ <sup>auszuweichen</sup> ~~zwingen~~ <sup>zwingen</sup> ~~würden~~ <sup>würden</sup>. ~~Dieser~~ <sup>Dieser</sup> ~~Effekt~~ <sup>Effekt</sup> ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> ~~tatsächlich~~ <sup>tatsächlich</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~einem~~ <sup>einem</sup> ~~solchen~~ <sup>solchen</sup> ~~Effekt~~ <sup>Effekt</sup>, doch kommt er praktisch nicht in Betracht, ~~überhaupt~~ <sup>überhaupt</sup> ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> ~~keine~~ <sup>keine</sup> ~~Verbindung~~ <sup>Verbindung</sup> ~~zwischen~~ <sup>zwischen</sup> ~~den~~ <sup>den</sup> ~~Teilchen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Flüssigkeit~~ <sup>Flüssigkeit</sup>.  
 Vorgang ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Flüssigkeit~~ <sup>Flüssigkeit</sup> ~~beschrieben~~ <sup>beschrieben</sup> ~~worden~~ <sup>worden</sup>.

\*) Die Theorie darüber habe ich unter Punkt in ...



mathematische Formelierung war gering, ist auf eine ~~Angewandte~~ <sup>angewandte</sup> ~~mathematische~~ <sup>mathematische</sup>, welches ~~schon~~ <sup>schon</sup> in Laufe einer ~~Platznahme~~ <sup>Platznahme</sup> sah (an mich bezüglich mit der Frage wandte, ob sich <sup>mit</sup> auf Grund einer bestimmten, im Westen näher dazulegenden Vorstellung ~~weise~~ <sup>(den Koryllien aufbauend)</sup> eine mathematische Theorie entwickeln lasse.

[illegible]

Physikalische Grundlagen der Kosmologietheorie.

[illegible]

\*) Paine Abs. 2. 11, 115      versteht sich gegen diese Erklärung von einem anderen Stande



Sind schon diese empirisch induktiven Untersuchungen auf solche Schwierigkeiten gestoßen, so ist es nicht zu wundern, dass eine  
~~Logik als solche nur auf sehr unzureichende~~ deduktive mathematische Theore der Royal Akademie nicht mehr zu verwerthen  
 ist.

[illegible][illegible][illegible]

Leider ist Ihre Annahme <sup>der</sup> ~~unvollständig~~ <sup>vorhanden</sup> auf einige <sup>einzelne</sup> ~~einzelne~~ <sup>einzelne</sup> Fälle beschränkt und mit <sup>schlechten</sup> ~~schlechten~~ <sup>schlechten</sup> experimentellen Schwierigkeiten verbunden. <sup>Sie</sup> ~~Sie~~ <sup>Sie</sup> gelangen zu. Zugunsten <sup>in letzter Zeit</sup> ~~in letzter Zeit <sup>in letzter Zeit</sup> einer Pathologie zu vervollkommen und  
wird d... an anderen Stellen bei Ihnen sein, ~~und~~ <sup>ist</sup> <sup>in Zukunft</sup> zu hoffen, dass, auf diese Weise  
größere, exakte definierte Verschiedenheit <sup>erhalten</sup> ~~erhalten~~ <sup>erhalten</sup> werden wird.~~







(von den letzten Stammeilen) sind  
dass es aber keine Fruchtkörner sondern Keimwirkungen  
~~die stehen~~ <sup>beim</sup> die erst bei Reifung merklich werden

Dass wie Pappade gefunden hat, die Wirksamkeit der inneren (anorganischen) Ionen parallel geht mit ihrer Wanderungsfähigkeit ist gewiss eine sehr interessante Tatsache, aber sie beweist durchaus nicht jene Theorie, <sup>(mittleren kinetische Energie)</sup>  
gehörten die Ionen dieser Faktoren an, denn nach bekannten Grundsätzen der Molekularkinetik ist ja die <sup>mittlere</sup>  
eines jenen Rotations und Aufzittern und zwar ebenso groß wie jene eines neutralen Moleküls, wenn die Unterschiede in der Wanderungsfähigkeit  
beruhen ~~nicht auf einer~~ <sup>vielmehr auf</sup> den Größenunterschieden der Ionen <sup>(verhältnismäßig mit</sup> ~~bzw.~~ <sup>ihren Wasserhüllen</sup>) und dementsprechend  
verschiedener Proportionen Densität. (5)

Es ist übrigens <sup>durch</sup> ~~von~~ Svedberg (Existenz d. Kolloide Leipzig) ] Nennungen  
 direkt experimentell nachgewiesen worden, dass die Intensität der Osmose durch Elektrolyt Zusatz nicht beeinflusst wird.  
 Sie ändert sich erst wenn das <sup>entsprechend dem die Osmotikation</sup> ~~in Folge des~~ durch einen hervorgehenden Größenwachstums der zur Beobachtung gelangenden Teilchen.  
 Damit ist die Unhaltbarkeit jener Theorien erwiesen, welche Änderungen der Osm. ~~zu~~ <sup>die Osmotikation auf</sup> ~~zurück~~ <sup>Das beeinflusst auf</sup> ~~führen~~ <sup>in diesem ist nicht</sup>  
 N. Pappas ~~Theorie~~ ~~über~~ ~~die~~ Überlegungen, denen zufolge ~~die~~ <sup>als Ursache der Osmotikation</sup> ~~angesehen~~ <sup>ist</sup>  
 Veränderung der Osm. durch die Stärke der ~~von~~ <sup>abhängenden</sup> Ionen hervorgerufen wäre. (Es ist mir überhaupt nicht

Es ist übrigens klar, dass die traumatische Wirkung der molekularen Agitation ~~nur~~<sup>voraussetzt nicht das Vorhandensein von</sup> in Ordnung kommt, ~~da~~<sup>wenn</sup> die gesamte Ausdehnungsarbeit zweier Teilchen groß ist im Vergleich zur mittleren kinetischen Energie ( $\frac{H T}{N} = 10^{-14}$  erg).  
Sie ~~könnte~~<sup>könnte</sup> somit wohl bei den reversiblen Gleichgewichtszuständen eine Rolle spielen, wo ~~sie~~<sup>die</sup> Koagulations- und Aggregations-tendenzen sich die Waage halten, nicht aber bei den vom Gleichgewicht weit entfernten irreversiblen Koagulationsvorgängen, welche im Folgenden ausführlicher betrachtet werden. (7)

\* Die weicht, und nur deshalb)  
wobei ~~das~~ (erst betrifft von Engländer vorgeschlagen wird; ~~daß~~ da schon nicht diese Enden  
bereitwilligst an, da es ganz seinen eigenen Anschauung entspricht und eine ~~vollständige~~ nur sehr hypothetische  
Umwandlung enthaltend Umschreibung der Tatsachen zu sein scheint.

Wir setzen also die unvollkommen kontinuierlichen Übergänge durch einen diskontinuierlichen Sprung, was ~~für sich~~ <sup>die Effekte</sup> voraussetzt keine hohe Filler involvieren dürfte und die weiteren stufen Überlegen als ~~vorausgesetzt~~, indem es dann nicht mehr auf die Größe und Verteilung der Tropfen sondern nur auf die Größe des Strömungs berechnen kommt.  
Die Tropfen werden zeitlich kontinuierlich verändert.

~~Die Theorie~~ Es ist also eine in gewissem Sinne provisorische Theorie, die ~~uns~~ nur einen ersten Schritt zur ungefähren Lösung bildet, aber  
denn nicht weniger beachtet ist. Ganz ähnlich nur wie ja in der Gaskin von Rotkstrahlung und bestimmten diesen Begriff mit Vorteil, obwohl  
die Rotkstrahlung keine Töne ~~ist~~ sondern gerade am besten kompliziert (Erdbeben sind).



gewichts Charakter des des kolloiden Zustands zweifellos nachgewiesen

So viel  
Daher scheint mir <sup>sicher zu sein</sup> (das die Abtöbung oder Ausziehung zwischen Kolloidteilchen, <sup>von</sup> welcher die

Stabilität der Lösung der durch Koagulation <sup>abhängig, notwendig</sup> ~~besteht~~ <sup>bedingt</sup> auf ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Grund~~ <sup>Grund</sup> der tiefen Konzentration von Natur  
zusammenhängen ist. ~~Das~~ <sup>Es</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> von vornherein wäre <sup>wohl im Allgemeinen</sup> ~~zu erwarten~~ <sup>zu erwarten</sup>, dass sich die Teilchen infolge der Koagulation  
wobei wohl ~~Wirkung~~ <sup>Wirkung</sup> ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~Wirkung~~ <sup>Wirkung</sup> ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> eine wesentliche Rolle spielt. ~~Die~~ <sup>Die</sup> ~~Teilchen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~aussehen~~ <sup>aussehen</sup>; ~~und~~ <sup>und</sup> ~~das~~ <sup>das</sup> ~~Problem~~ <sup>Problem</sup> ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Lösung~~ <sup>Lösung</sup> ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> ~~in~~ <sup>in</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Erklärung~~ <sup>Erklärung</sup>

~~Wenn die elektrische Doppelschicht eine Krümmung <sup>im Krümmung</sup> ~~ist~~ veranlasst, dass ~~sich~~ unter normalen~~  
Umständen nicht eintritt, ist also <sup>wohl</sup> auf eine Schutzwirkung der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen.

welche ~~hier~~ man sich nach Art eines Immigrestes vorzubilden kann. ~~Die~~ <sup>von</sup> Vektordysmetrie tritt infolge der von Trummler nachgewiesenen Ionendehydratation eine teilweise oder völlige Entladung der

Doppelschichte ein, welche <sup>dem</sup> ~~der~~ Schutzwirkung bezweckt, so dass dieselbe von einem grossen Konzentrationsverhältnis an nicht mehr genügt, das <sup>Zusammenstossen mit</sup> Auseinandergehen der Teilchen zu verhindern.

Die Emmungsstelle <sup>(Teilchen durchdringen)</sup> ~~haben~~ <sup>lösen</sup> ~~haben~~ Constantin und Termi in ganz exakter Weise nachgewiesen, dass diese Teilchen unter normalen Umständen mit einer Ausbreitungssphäre von der Größe der Emmungsstelle umgeben sind. Es ist zu erwarten, dass diese sich bei Elektrolytenzusatz verkleinern wird und ~~schliesslich~~ <sup>schliesslich</sup> in einer Ausbreitungssphäre ~~Platz haben wird~~ <sup>verschwindet</sup>. Wird nämlich die Emmungslösung schwach

insgesamt, so bleiben die Teilchen an der Grenzfläche haften, wobei sie an denselben sterben, und sie sterben  
insgesamt, so vereinigen sie sich auch untereinander in Aggregaten, wobei sie ~~in~~ in Reaktion geraten.

Das alles kommt natürlich noch hinzu zwei ~~Faktoren~~ <sup>andere</sup> Kraftwirkungen noch ein dritter  
Einwirkungsmechanismus des Lichtes, andere als der durch den  
 Faktor in Betracht, ~~der~~ <sup>von ihm</sup> welcher ~~die~~ <sup>von ihm</sup> Vereinigung ~~des~~ <sup>von ihm</sup> ~~bestehen~~ <sup>aus</sup> ~~entgegen~~ <sup>von ihm</sup> steht, (die molekulare  
 Fokt)

Agitation, <sup>(unter anderem)</sup> die sich als Brown'sche Bewegung kundgibt. Doch ist diese <sup>Stärke</sup> keine Konstante ~~(sonst)~~  
(all. nicht vom Elektrolyt <sup>stark</sup> abhängig), welche somit bei der durch Elektrolyt <sup>stark</sup> abhängig  
herausgefundenen <sup>Konzentration</sup> Voraussetzungen (nicht in Betracht mitwirkt) (1)  
Änderungen der Konzentration der Lösung hervorgerufen werden & d. d. d. d.

4) Die obigen Ausführungen dürften als Begründung genügen um die Grundannahme unserer Theorie

verständlich zu machen. Als ~~Ergebnis~~ <sup>Handelt es sich nämlich um</sup> eine Berechnung der ~~Kosten~~ <sup>unveränderlichen Kosten</sup> bei vollständiger  
Teilerhaltung eintretenden ~~Kosten~~ <sup>so wollen wir annehmen</sup> ~~an der Annahme zu gründen~~, dass ein jedes

Teilchen von einer Attraktionskugel von gewisser Größe umgeben ~~ist~~ <sup>ist wie</sup> ~~so~~ ~~daß~~ so daß ein zweites Teilchen ~~mit~~  
~~mit ihm zusammen vereinigt werden sollte es in jenen Bereich gerät, worin sich die Attraktionskugel befindet~~

seiner Nova'schen Bewegungen ungestört empfindet, solange es sich außerhalb jenes Bereiches befindet, aber sich sofort mit jenem vereinigen muss, sobald es in <sup>den</sup> ~~den~~ Bereich gerät.

~~Das Problem~~ Das Problem  
Der innerer Mechanismus der Attraktionskräfte <sup>die Fragen</sup> (inwieweit sie Kapillaren oder elektrischer Natur sind, wie sie mit der Adsorption der Ionen zusammenhängen u.s.w.) ~~wird als~~ <sup>elektrischen</sup> bleibt gar nicht berührt. Ihre Lösung bleibt einer zukünftigen Theorie der Doppelschichten vorbehalten. \*)

~~Für die uns in folgenden interessierenden Erörterung kommt nur die Seite des Betrachtens in Betracht~~

((Keine Beeinflussung der Anst.!!

at 12:30

Zurückführung der Erhebung auf  
Die Annahme elektrostatischer in Leitungen von der Elektrode des dem isomeren Telleren abweichenden wirksamen  
Kräfte ist also gewiss unhaltbar und wir müssen Krieffwirkungen annehmen, die erst bei  
unmittelbarer Annäherung der Telleren wirksam werden.

Sonst Holzstipes-Überbelegung  
des Art d. Kogge genau... ganz v. u.

\*) Kapillorithmus p.

Roll. Test. No. 12,

in the abundant Form *Paria* Koll. *Boston* 11, 119

Interessante in die Lernungsprobe bringen sie an und sie sind durchaus keine Vereinigungsfindung

geladener Teilchen, solange das Versuchen darüber ist, ob es wie zwischen ein- und mehrwertigen

Kohlensäure macht das mindeste Anstreben einer Verainpf. besteht.



~~Die Aufgabe~~

\* ) dadurch von "Suspension" ~~unterschieden~~ <sup>abgetrennt</sup>, dass man die ~~betriebl.~~ <sup>Schwerkraft</sup> (die Schwerkraft (wegen der Kleinheit der Teilchen) wirkt in Rechnung zu stellen braucht

besteht ~~aus~~ <sup>aus</sup> einem Anzahl kugelförmigen Teilchen, pro Volumen einheit mit  $\frac{1}{2}$  besetzt werden soll. Im Augenblicke  $t=0$  soll ~~das~~ <sup>das</sup> Teilchen

(Folge des Elektrolytzusatzes) mit einer ~~erweiterten~~<sup>bewirkt werden, so war es</sup> Ausdehnungsphase umgeben sein, derart dass ~~das~~ die Teilchen  
ihre <sup>Nebenhaken</sup> Bewegungen ungehindert in normaler Weise ausführen, bis zum Augenblicke wo / der  
Mittelpunkt eines Teilchens in die Ausdehnungsphase eines zweiten fällt. Von diesem Moment an will  
das betreffende Paar ein unterbrochenes Ganze bilden, welches seine <sup>verminderten</sup> Bewegungen mit einer der  
Vergrößerung des Volumens entsprechenden <sup>Druck</sup> Fortschritt fortsetzt. <sup>(An das Doppeltelchen</sup>  
~~Das~~ <sup>Kann auch</sup> ~~Doppeltelchen~~ <sup>mit der Zeit</sup> ~~ist~~ ein dreifaches ~~oder~~ oder durch Angliederung eines weiteren Doppeltelchens  
in ein vierfaches <sup>entstehen</sup> übergehen und in dieser Weise wird der Aggregationsprozess fortgeschritten, bis sich alle  
Teilchen in eine zusammenhängende Masse verwandelt haben.

Die zu lösende mathematische Aufgabe besteht in der Bestimmung der zur Zeit  $t$  ~~vorhanden~~  
 existierenden Anzahlen von einfachen, doppelten, dreifachen ... Teilchen, auf Grund der Angaben der Größen,  
 welche das ganze System charakterisieren, nämlich der  
 (ursprünglichen Anzahl  $v_0$  der Größe des Wirkungs Radius  $R$  und der Geschwindigkeitskonstante  $D$   
 (welche letztere zugleich identisch ist mit der Diffusionskonstante der Kolloide Lösung gegenüber dem Lösungsmittel))  
 sowie auf Grund  
 Planck'scher Bewegung. Vor allem lassen sich nun gewisse Schlüsse ohne spezielle Berechnung, allein aus der  
 Tatsache ziehen, dass der Koagulationsverlauf eine Funktion zweier drei Größen sein soll. ~~Es nämlich die~~  
 Größe  $D$  die Dimension ~~von~~  $\frac{L^2}{t}$  besitzt, aus dem Schema der Dimensionen:

$\left\{ \begin{array}{ll} v_0 \dots \frac{1}{\epsilon^3} \\ R \dots l \\ D \dots \frac{l^2}{t} \end{array} \right.$ 
 ersieht man nämlich, dass die <sup>absolute</sup> Wirk D die einzige ist, welche mit dem Zeitmarkt <sup>absolut</sup> zusammenhängt, somit muss der Koagulationsverlauf notwendiger Weise eine Funktion des Produktes Dt sein. Daher ~~sind die Zeiten, welche zur Erreichung eines~~ <sup>muss die (bei gegebenen R, v<sub>0</sub>-Werten)</sup>

Immer im Stadium der Regulation erforderliche ~~Warte~~ Zeitdauer umgekehrt proportional der ~~Zeit~~  $D_{\text{min}}$ .  
(Diffusionskonstante)

Literatur empfiehlt sich am besten nach Staat für die Formel. ~~weiter~~

$$\Delta x^2 = 2Dt$$

~~Es~~  $\Delta x^2 = 2Dt$  Hiermit lässt sich auch der Einfluss der Temperatur abschätzen, ~~Es~~ <sup>mit</sup> ~~wahrscheinlich~~ dass der Wirkungsradius  $R$  von der Temperatur unabhängig ist. Es ~~wäre~~ <sup>wäre</sup> dann die ~~folgende~~ <sup>folgende</sup> Formel  $D = \frac{kT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}$

Regulationsdauer bei verschiedenen Temperaturen

proportional dem Verhältnis  $\left(\frac{m}{I}\right)$  variieren. Sie wäre also ungefähr proportional der Zehrfachheit des ~~des~~ Drehmoments,  
was in Übereinstimmung steht mit einigen von <sup>den beschriebenen</sup> trigonometrischen (ausgeführten) vorläufigen Versuchen.

Von nun die <sup>zu</sup>~~bestimmte~~ Berechnung <sup>beziehend</sup> wirklich auszuführen, wollen wir ~~es~~ <sup>zunächst</sup> eine vereinfachte Aufgabe betrachten, indem wir uns vorstellen, eines der Teilchen <sup>wird</sup>~~sein~~ festgehalten und nur dieses <sup>seine</sup>~~best~~ ~~Struktur~~ <sup>Struktur</sup> <sup>phäre</sup>, während die übrigen Teilchen unter einander gar nicht koagulieren.

Dabei erwies sich der Koeffizient  $D$  als identisch mit dem Diffusionskoeffizient des Füllschwammes, andererseits  
~~bestimmt~~ ist er maßgebend für das durchgehende Verhalten

$$(x - x_0) = 20 \text{ f}$$

und hängt im Falle Kugelförmiger Teilchen mit dem Radius  $r$  durch die Beziehung

$$D = \frac{4T}{N} \frac{1}{60 \mu s}$$



Wie groß ist unter diesen Umständen die Wahrscheinlichkeit, dass bis zur Zeit  $t$  (ein Teilchen ~~bleibt~~ <sup>noch</sup> ~~an~~ <sup>im Inneren</sup>) dem hervorgehobenen ~~Kugel~~ <sup>Stoffpflaster</sup> ~~geblieben~~ <sup>bleibt</sup> sei.

~~Die~~ Diese Frage lässt sich am einfachsten auf Grund der Äquivalenz der Brown'schen Wackelbewegung und des Diffusions-Mechanismus lösen. <sup>\*) Vgl. K 2.</sup> Der Vorgang, welchen man als Diffusion zu bezeichnen pflegt, ~~besteht~~ <sup>ist</sup> nämlich im Grunde einfach ~~auf der Hypothese~~ <sup>der resultierende Gesamteffekt</sup> der Brown'schen Bewegungen der einzelnen Teilchen. ~~Die~~ Ein jedes bewegt sich, unabhängig von den übrigen, nach Markgabe der Wahrscheinlichkeitsformel

$$W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2 D t}} dx$$

und es lässt sich nachweislich leicht nachweisen, dass diese Bewegungen durchschnittlich zu einer Ausgleitung der Konzentrationsunterschiede führen, welche ~~ja~~ vollständig in Übereinstimmung mit der üblichen Diffusionstheorie erfolgt.

Die Voraussetzung, dass die Kugelfläche  $R$  ein jedes ankommende Teilchen festhalte, ~~lässt sich~~ <sup>können wir</sup> offenbar durch die Annahme ersetzen, dass sie vollständig "adsorbierend" wirke, d.h. dass ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Konzentration~~ <sup>Konzentration</sup> an der Kugelfläche  $R$  fortwährend Null erhalten werde. Es entsteht infolge dessen ein Konzentrationsgefälle in der Umgebung der Kugel und die ~~gesamte~~ <sup>Substanz</sup> im Zeitraum  $t \rightarrow \infty$  ~~geht~~ <sup>geht</sup> durch die Kugelfläche hindurch einströmende Substanz entspricht genau der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, welche infolge ihrer Brown'schen Bewegungen ~~in~~ <sup>in</sup> jenem Zeitraum an die Kugel stoßen und adsorbiert werden.

\*) Vorhanden seien wir von dem Umstand ab, dass ~~es~~ <sup>nicht</sup> ~~ein~~ <sup>einzelne</sup> Teilchen anbleiben könnten, welche sich gegenseitig behindern würden, indem wir voraussetzen, es handle sich um das Anfangsstadium, wo jene Wahrscheinlichkeit ~~unverhältnismäßig~~ <sup>sehr</sup> klein sein muss im Vergleich zur Wahsch. ~~der~~ <sup>der</sup> Adsorption eines einzelnen Teilchens.

Allerdings gilt die Äquivalenz dieser zwei Annahmen nur, solange diese ~~die~~ <sup>die</sup> "durchschnittliche Anzahl" sehr klein ist im Verhältnis zur Einheit, da sonst auch die Möglichkeit zu berücksichtigen wäre, ~~ein~~ <sup>einzelne</sup> ~~gleichzeitige~~ <sup>Adsorption</sup> ~~mehrere~~ <sup>mehrere</sup> Teilchen ~~an~~ <sup>an</sup> derselben, welche infolge der gegenseitigen Behinderung derselben anders verlaufen müsste. Sicher ist <sup>das</sup> die Äquivalenz gilt, falls die Anzahl ~~sehr~~ <sup>genügend</sup> ~~genügend~~ <sup>genügend</sup> ist; nehmen wir also ~~vorhanden~~ <sup>vorhanden</sup> an, es handle sich um die Adsorption eines <sup>einzelnen</sup> irgendwo innerhalb des sehr großen Volumens ~~V~~ <sup>V</sup> vorhandenen Teilchens.

Nun ist vor Allen die Aufgabe zu lösen, die ~~Diffusions~~ <sup>Diffusions</sup> Verteilung einer Substanz zu bestimmen, welche ursprünglich den unendlichen Raum gleichmäßig erfüllt (Anfangskonzentration  $c$ ), vom Moment  $t=0$  an <sup>(von jenem Zeitpunkt an)</sup> aber gegen die Kugelfläche  $r=R$  diffundiert, weshalb die Konzentration  $u=0$  angedacht erhalten wird.

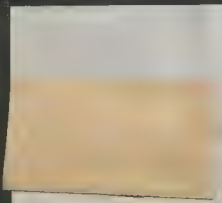
Die Diffusionsgleichung nimmt infolge der Kugelsymmetrie die Gestalt an:

$$\frac{\partial(u)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(u)}{\partial r^2}$$

und diese wird durch die Funktion

$$u = c \left[ 1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\frac{r-R}{\sqrt{D t}}} e^{-z^2} dz \right]$$

erfüllt, welche gleichzeitig auch <sup>unser</sup> ~~die~~ <sup>Anfangs- und</sup> Grenzbedingungen  $\left\{ \begin{array}{l} 1. u=c \text{ für } t=0, r>R \\ 2. u=0 \text{ für } r=R, t>0 \end{array} \right.$  Genüge leistet.



*[The text on this page is extremely faint and illegible. It appears to be a single paragraph of handwritten or typed text, possibly in a cursive or old script. The ink is very light, making it difficult to discern specific words or sentences.]*



7

$$J \cdot dt = 4\pi DR^2 \frac{\partial u}{\partial r} \bigg|_{r=R} dt = 4\pi DR^2 \left[ 1 + \frac{R}{\sqrt{ndt}} \right] dt$$

$\rho$  und für die gesamte, bis zur Zeit  $t$  ergründete Menge:

$$M = \int_0^t J dt = 4\pi \phi R c \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{2D}} \right]$$

Im Sinne des vorher Gesagten beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein <sup>gewisses</sup> im Raum irgendwo vorhandenes Teilchen bis zur Zeit  $t$  sich an diese Kugel  $R$  angelegt habe: (für  $c = \frac{1}{\sqrt{2}}$ )

$$\bar{W}_t = \frac{4\pi DR}{V} \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es ~~noch~~ <sup>in dem Bereich registrieren sei</sup> nicht ~~eingetreten~~ <sup>ist</sup> (natürlich)  $(1-W)^n$  und wenn nun ~~darstellungen~~ in  
Sauer  $n$  Teilchen im Raum  $V$  vorhanden waren, welche sich unabhängig von einander bewegen, so ist die  
Wahrscheinlichkeit, dass bis zum Zeitpunkt  $t$  kein eines von ihnen in den Bereich  $R$  getreten sei, offenbar:  
gleich  $(1-W)^n$ , was sich für kleine  $W$  und große  $n$  ersetzen lässt durch:  $e^{-Wn}$ . Da nun  $\frac{n}{V}$  gleich der Teilchendichte  
ist, erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass bis zu jenem Zeitpunkt keine ~~darstellung~~ <sup>eingetreten sei</sup>:

$$U_t = e^{-4\pi DR_0 \left[ t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]}$$

Beim Vereinfachen der Rechnungen wollen wir (von nun an in diesen Ausdrücken) das zweite Glied der Klammer weglassen, indem wir annehmen, dass wir den Regelationsverlauf in solchen Zeitpunkten studieren, wo die ~~Bedingung~~ <sup>Bedingung</sup>  $t \gg \frac{R^2}{D}$  erfüllt ist. In dem später zu besprechenden Versuchen Engman's <sup>betreff die</sup> ~~was~~ <sup>die Reaktionsgeschwindigkeit</sup> ~~ist~~ <sup>Probleme</sup> Länge des direkt ausgeschlossenen Anfangsstadiums ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden, was ~~bedeutend~~ <sup>charakteristisch</sup> ~~ist~~ <sup>illustriert</sup>. Dadurch werden alle Überlegungen erheblich vereinfacht, indem nach ( ) zu sehen ist, dass

[illegible]

$$n_T = n_0 e^{-4\pi D R_0 t}$$

und die Anzahl der im Zeitraum dt stattfindenden Anlegungen von:

$$-dV_f = \ln DR v_0 V_f dt$$

dh. die prozentuelle Abnahme der Zahl der einfachen Teiler durch

$$-\frac{dV_T}{dt} = 4\pi DR V_0 dt$$

Litharius ist also die <sup>Anzahl der</sup> (an ein Primärteilchen durchschnittlich im Zeitraum  $\Delta t$  austretenden Teilchen, falls man voraussetzt, dass jenes Primärteilchen festgehalten wird und dass die <sup>Teilchen</sup> ~~Partikel~~ <sup>(seiner weiteren</sup> ~~Umwelt~~ <sup>Umgangung</sup> ~~in der Umgebung~~ <sup>ist</sup> ~~keines~~ <sup>Spektrum</sup> ~~nicht die fortwährende~~ <sup>Teilchenzahl</sup> ~~Teilchenzahl~~ <sup>is</sup> ~~aufrecht erhalten wird.~~

Man könnte nun versuchen, daraus in einfacher Weise die wirkliche Veränderungsgeschwindigkeit der Zahl der Primärteilchen zu bestimmen, indem man die allmähliche Abnahme derselben in dem Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ( ) berücksichtigt, d. h. in dem man  $v_0$  durch  $v_0 + \frac{dv_0}{dt}$  ersetzt. Auf diese Weise würde ~~die Anzahl der auf der~~ <sup>Differenzial</sup> Gleichung resultieren:

$$\frac{1}{v^2} \frac{dv}{dt} = -\frac{4\pi}{c} DR$$

Der mittlere Verlauf wird also <sup>in der Wahrscheinlichkeit</sup> ~~von einem~~  $\bar{x} = \frac{1}{4\pi D R t}$  abhängen, welche wir fortan kurz als Koeffizienten bezeichnen werden.

~~Es folgt die Brown'sche Bewegung, d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung in der Verteilung~~  
~~X bzw. durch die Formel gegeben ist:~~

~~$$W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx$$~~

~~Der Koeffizient D, welcher dem früher Gesagten zufolge auch als Diffusionskoeffizient des Teilchenscharakteres aufzufassen werden kann, lässt sich experimentell am einfachsten mit Hilfe der daraus folgenden Gleichung für das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmen.~~

~~$$\bar{x}^2 = 2 D t$$~~

~~hängt in Falle kugelförmiger Teilchen mit dem Radius a derselben durch die bekannte (aus der Einsteins aufgestellten) Formel zusammen:~~

~~$$D = \frac{kT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}$$~~

~~$$\bar{x}^2 = \frac{\int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx} = \int_0^\infty 4 D t \left( \frac{x^2 e^{-\frac{x^2}{4 D t}}}{e^{-\frac{x^2}{4 D t}}} \right) dx = 2 D t$$~~

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{4 D t}$$


$$\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx = \frac{1}{2} \sqrt{4 D t}$$

\*) Allerdings ist die Gleichung streng genommen noch durch Korrekturglieder zu vervollständigen, welche jedoch praktisch von geringe Bedeutung sind.



44/8

Daran wären aber noch weitere wesentliche Verbesserungen anzubringen:

Bewegungen in ganz analoge Weise aus wie die anderen <sup>2. bzw.</sup> Teilchen.  Nimmt man <sup>also im Teilchen</sup> ~~das~~ ~~offen~~ ~~halten~~

Ein abhängiger von Einander

hiermit als Produkt  $-$  von einander unabhängig

2

Für die Relativbewegung resultiert also dieselbe Formel <sup>(1)</sup> für die absolute Bewegung aber mit einem Nenner  $D_1 + D_2$  anstatt  $D$ .

Handelt es sich, wie im vorhergehenden Falle, um gleichartige Teilchen, so ist  $\rho_1 = \rho_2$  und die

$$\frac{12}{1 + \frac{2t}{3}}$$

2) ~~Am~~ dass es zu drei verschiedenen Tischen oder sechs Kugeln kommen, kommt wie alle Kugelnstücken dinstel

4th Dec 1900

resultiert ~~also~~ also für die Abnahme der Zahl der einfachen Teilchen die Gleichung:

$$4\pi R^3 \rho_0 \ll 1$$

Squidulae der Obefloren bedrängen  
Tiefenweit mehrfachen Belagungen bedarf. Es wäre tetrastichon in Überstimmung mit dem Führen - ~~nicht genau richtig~~, die Wahrscheinlichkeit für  
das Entstehen einer Belage ~~an den~~ <sup>aus der</sup> Ägypt R ~~strukturalen~~ <sup>in</sup> stoffständigen Belagungen (gleich dem Produkt aus der Anzahl der ~~Belagungen~~)  
~~induziert als~~  
~~wird die Diffusionsströmung bei DR v. zu setzen. Wohl aber ist dasselbe gleich dem Produkt aus der Anzahl d. Belagungen und der~~  
~~Komente~~ <sup>(da die Squidulae in Folge mehrfacher Belagen getätigt)</sup> <sup>Wahrscheinlichkeit, dass die Ägypt. R.</sup>  
~~wird vorhanden andere Teilchen besteht ist [gleich dem Verhältnis  $\frac{d}{L}$ ] und die Wahrscheinlichkeit dass eine Belage im~~  
~~Zwischen ist statisch [ =  $d \cdot DR_v$  ist ]. Ist andere Teilchen Es besteht vollständige Squidulae in Bezug auf die Diffusionsströmung~~  
~~mit der Belagerung eines Teilchens ~~unter~~ ~~der~~ ~~Wahrscheinlichkeit~~~~ <sup>die Wahrscheinlichkeit</sup> ~~unsere für jene Konduktionskurve v., welche bis zum gegebenen Komente reichen~~  
~~keine Belagerung erhalten haben. ~~Wahrheit~~ Das ist gerade jene Wahrscheinlichkeit die P uns interessiert wenn es sich um die~~  
~~Veränderung der Zahl der Primärteilchen handelt.~~



$$+ \frac{1}{4\alpha} \frac{dv_1^2}{dt} = - D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - \dots$$

Sondererseits gelten analoge Verhältnisse auch für das allmähliche Verschwinden der Doppeltteilchen, aber bei diesem <sup>überdies</sup> ist auch die positive Bildungs geschwindigkeit in Rechnung zu stellen, ~~da~~ indem man berücksichtigt, dass aus je zwei <sup>verschiedenen</sup> Einzelteilchen ein doppeltes entsteht:

$$\frac{1}{4\alpha} \frac{dv_1}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} v_1^2 - D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{22} R_{22} v_2^2 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \dots$$

Dreifache Teilchen <sup>bilden sich bei jedem</sup> ~~zusammenstoßen~~ <sup>zusammenstoßen</sup> eines einfachen <sup>mit einem</sup> ~~und~~ zweifachen, daher gilt

$$\frac{1}{4\alpha} \frac{dv_2}{dt} = D_{12} R_{12} v_1 v_2 - D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{23} R_{23} v_2 v_3 - \dots$$

Vierfache Teilchen entstehen sowohl durch Vereinigung zweier zweifacher, wie auch eines einfachen und eines dreifachen:

$$\frac{1}{4\alpha} \frac{dv_4}{dt} = \frac{1}{2} D_{22} R_{22} v_2^2 + D_{13} R_{13} v_1 v_3 - D_{14} R_{14} v_1 v_4 - \dots \text{ u. s. w.}$$

Eine exakte Weiterführung der Rechnung wird nun dadurch unmöglich gemacht, dass die  $D_{ik}$  und  $R_{ik}$  (nicht <sup>beschreibbar</sup> ~~bestimmbar~~) sind, da dieselben ja keine Kugelgestalt besitzen. Man muss sich daher mit einer gewissen <sup>für mehrfache Teilchen</sup> Annäherung begnügen ~~und~~ indem man für die betreffenden Ausdrücke — mit Ausnahme des

$D_{11} R_{11}$  — plausible, vereinfachende Annahmen einführt. Beschränkt man sich auf das Anfangsstadium der Koagulation, wie dies bei den Versuchen Zsigmondy's der Fall war, so hat diese Ungenauigkeit nichts an Bedeutung, da dann <sup>anfangs</sup> ~~der~~ <sup>(Gesamt-)</sup> Einfluss der mehrfachen Teilchen <sup>sehr geringfügig</sup> ~~verschwindend~~ <sup>geringfügig</sup> ist.

Wir wollen also auch mehrfache Teilchen näherungsweise als Kugeln betrachten und wollen ~~an~~ annehmen, dass der Wirkungskreis derselben proportional ist dem Kugelradius; ~~was zufolge der später dargelegten~~ <sup>letztgen.</sup> Annahme ~~richtig~~ <sup>richtig</sup> wird durch die später dargelegten experimentellen Resultate nahegelegt, denen zufolge <sup>sch</sup>  $R_{11}$  (von der Größenordnung des Kugeldurchmessers) ergab. Treffen nun zwei Kugeln von verschiedenem Radius zusammen, so ist offenbar ~~an~~ <sup>analoge</sup> ~~an~~ <sup>analoge</sup> wie bei Betrachtung der isothermen Zusammenstoße in der Gastheorie — anzunehmen:  $R_{ik} = \frac{R_i + R_k}{2}$ , wenn man mit  $R_i$  den Radius der Wirkungskugel berechnet, innerhalb derer die Mittelpunkte ~~stehen~~ <sup>liegen</sup> zweier gleicher einfacher Teilchen <sup>einander</sup> ~~sehen~~ <sup>ansetzen</sup>.

Da nun laut Formel ( ) die Disproportionalitäten den Teilchenradius umgekehrt proportional sind, gilt:

$$D_{ik} R_{ik} = \frac{1}{2} (D_i + D_k) (R_i + R_k) = \frac{DR}{2} (R_i + R_k) \left( \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} \right) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}$$

Für gleiche Radien  $R_i = R_k$  folgt also <sup>(doppelte Wert)</sup>  $D_{ik} R_{ik} = 2DR$

welcher von vornherein für  $D_i R_{ii}$  angenommen war und man überzeugt sich, dass ~~offen~~ <sup>offen</sup> die Größenordnung des betreffenden Ausdrucks auch bei einigemmaßen verschiedenen Radien <sup>(Verhältnis)</sup> ~~die gleiche~~ <sup>bleibt</sup>. Somit wollen wir zur Vereinfachung der Rechnung sämtliche

→ Konstanten  $4\alpha D_{ik} R_{ik} = 8\alpha DR = 2\alpha$  <sup>\*)</sup> setzen und erhalten deart das Gleichungssystem:

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -v_1^2 - v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_1 v_4$$

$$\frac{1}{4\alpha} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_1 v_2 - v_2^2 - v_2 v_3 - \dots$$

$$\frac{1}{4\alpha} \frac{dv_3}{dt} = v_1 v_2 - v_1 v_3 - v_2 v_3 - v_3^2 - \dots$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_4}{dt} = \frac{v_2^2}{2} + v_1 v_3 - v_1 v_4 - v_2 v_4 - \dots$$

*[The text in this block is extremely faint and illegible. It appears to be a series of paragraphs or a list, but the characters are too light to transcribe accurately.]*



Dieses lässt sich trotz seiner komplizierten Gestalt ganz überraschend leicht integrieren. Durch Summierung aller Gleichungen ergibt sich, wenn zur Abkürzung die <sup>augenblicklich herrschende</sup> Gesamtzahl aller Teilchen des betrachteten Symbols

$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + \dots = \Sigma v$  eingeführt wird:

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{d \Sigma v}{dt} = \frac{(\Sigma v)^2}{2}$$

was integriert ergibt, woraus durch Integration folgt:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \frac{\alpha}{2} t} = \frac{v_0}{1 + 4nDR_0 t}$$

Die einzelnen Gleichungen ( ) nehmen aber die Gestalt an:

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -v_1 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_2 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} = v_1 v_2 - v_3 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_4}{dt} = \frac{v_2^2}{2} + v_1 v_3 - v_4 \Sigma v$$

und lassen sich nach Einsetzen des obigen Ausdruckes für  $\Sigma$  ohne Schwierigkeit integrieren:

$$v_1 = \frac{v_0}{(1 + 4nDR_0 t)^2} = \frac{v_0}{(1 + \frac{\alpha}{2} t)^2}$$

$$v_2 = \frac{v_0^2 \alpha t}{[1 + v_0 \alpha t]^3}$$

$$v_3 = \frac{v_0^3 \alpha^2 t^2}{[1 + v_0 \alpha t]^4}$$

Wenn nämlich zur Abkürzung für die ~~zeitlich~~ augenblicklich bestehende Gesamtzahl aller Teilchen die Bezeichnung  $v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \Sigma v$  eingeführt <sup>ist</sup>, und wenn die Zeit gemessen in Halbstadien der ~~Koagulationszeit~~  $T$  als Einheit, mit  $\alpha$  bezeichnet wird, so nimmt jenes System die Gestalt an:

$$\frac{1}{2} \frac{dv_1}{dt} = -v_1 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_1}{dt} = -v_1 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_2 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_2}{dt} = \frac{v_1^2}{2} - v_2 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_3}{dt} = v_1 v_2 - v_3 \Sigma v$$

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{dv_k}{dt} = \frac{1}{2} [v_1 v_{k-1} + v_2 v_{k-2} + v_3 v_{k-3} + \dots + v_{k-1} v_2] - v_k \Sigma v$$

und durch Summierung sämtlicher Gleichungen erhält man die Differentialgleichung für  $\Sigma v$ :

$$\frac{1}{2\alpha} \frac{d \Sigma v}{dt} = -(\Sigma v)^2$$

aus welcher nunmehr folgt:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + \alpha v_0 t} = \frac{v_0}{1 + 4nDR_0 t}$$

Mit Hilfe dieses Ausdruckes können nun die ~~folgenden~~ übrigen Gleichungen sukzessive integriert werden

$$v_1 = \frac{v_0}{[1 + \alpha v_0 t]^2} = \frac{v_0}{[1 + 4nDR_0 t]^2}$$

$$v_2 = \frac{\alpha v_0 t}{[1 + \alpha v_0 t]^3}$$

$$v_3 = v_0 \frac{[\alpha v_0 t]^2}{[1 + \alpha v_0 t]^4}$$





$$v_k = v_0 \frac{[x v_0 t]^{k-1}}{[1 + x v_0 t]^{k+1}}$$

Es lässt sich leicht a posteriori nachweisen, dass die allgemeine Gleichung ( ) durch letzteren Ausdruck erfüllt wird, sowie dass tatsächlich die Summierung der Teilchenzahlen zum Ausdruck ( ) führt.

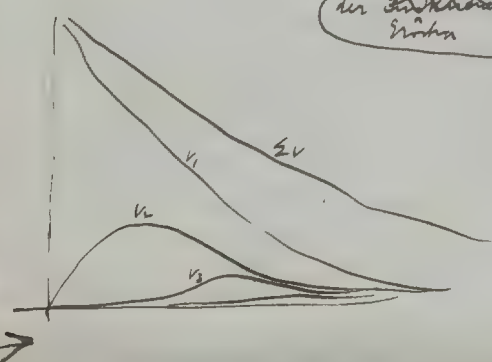
Nach unserer vervollständigten Rechnung zufolge muss also die Gesamtzahl aller Teilchen nach Angabe der einfachsten Geschwindigkeit nicht die Zahl der Primärteilchen sein ( ) abnehmen. Die Zahl der Primärteilchen nimmt somit wesentlich

rascher ab, so dass sie nach Ablauf der Koagulationszeit  $T = \frac{1}{x v_0}$  nur noch ein Viertel der Anfangszahl  $v_0$  beträgt. Die Zahl der Doppeltteilchen wächst dagegen (von Null an an) anfangs am raschesten, und erreicht zur Zeit  $\frac{T}{2}$  den

Maximalwert  $\frac{4}{27} v_0$ , worauf sie wieder in beschleunigtem Maße abnimmt und sich endlich asymptotisch der Null nähert. Die dreifachen, kleineren s.w. Teilchen haben anfangs verschwindend kleine Bildungsgeschwindigkeiten

ihre Zahlen (sukzessive immer geringere) erreichen Maximalwerte:  $v_k = 4 v_0 \frac{(k-1)^{k-1}}{(k!)^{k+1}}$  in Zeitpunkten:  $t = \frac{k-1}{2} T$ .

Die graphische Darstellung (Fig.) gibt ein recht übersichtliches Bild des gesamten Vorganges. Abwärts ist voranzuschauen der Teilchen  $v_1, v_2, v_3$  in Abhängigkeit von der Zeit  $\frac{t}{T}$ .



Vergleich mit Zsigmondy's Experiment Messungen.

Die vorstehende Theorie hatte, wie erwähnt, mit im Hinblick auf gewisse Messungen Zsigmondy's (sehr homogenen) Goldlösungen unter Einwirkung starken Elektrolyseüberschusses, quantitativ verfolgt wurde. Die Theorie stimmt damit überein

vorgang nach einigen kurzen Zeiträumen mit Hilfe eines kräftig verdünn Schutzkolloids unterbrochen wurde und hierauf die Auszählung der (einfachen) Teilchen (welche sich in Gold-Lösungen unter dem Ultramikroskop) zusammenfassen verfolgen konnte.

Es ist so konzentrierter Lösung, dass die Teilchen zusammenfassen Koagulationsgeschwindigkeit von der Konzentration unabhängig war.

Zsigmondy stellt die bisher angeführten Experiment Messungen nur als vorläufige an. Da sie aber bis jetzt das einzige uns bisher auf diesem Gebiete zur Verfügung stehende Material bilden, welches sich Natur nach (einem direkten Vergleich mit einer rationalen Koagulationstheorie) vergleicht mögen die betreffenden Versuchsreihen, und welches entweder da die Koag. tatsächlich durch ein von uns vermutetes Mechanismus erklärbar hier ausführlich eingetragen ist, mit dem Standpunkt unserer Theorie diskutiert werden. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die Zahlen  $v_k$  in beliebigem willkürlichen Maße, mit Hilfe des Wertes für t=0 wurde, aus denselben

die nach Formel ( ) folgenden Werte der respektiven Koagulationszeit

$$\frac{1}{T} = 4 \pi D R v_0 = \frac{1}{t} \left[ \sqrt{\frac{v_0}{v_k}} - 1 \right]$$

berechnet und in der 3 Reihe zusammengestellt





Versuch D:  $v_0 = 0.80 \cdot 10^{10}$ ;  $\alpha = 13.4 \cdot 10^{-7}$

t	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.93		1.93
2	1.42	(0.083)	1.712
10	1.17	0.0286	1.14
20	0.75	0.0302	0.76
30	0.52	0.0309	0.53

Mittel  $\frac{1}{T} = 0.0299$ ;  $\frac{R}{\alpha} = 1.40$

Versuch E:  $v_0 = 0.552 \cdot 10^{10}$ ;  $\alpha = 24.2 \cdot 10^{-7}$

t	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.97		1.97
2	1.35	(0.105)	1.652
5	1.19	(0.058)	1.312
10	0.89	0.0490	0.92
20	0.52	0.0475	0.54
40	0.29	0.0403	0.25

Mittel  $\frac{1}{T} = 0.0456$ ;  $\frac{R}{\alpha} = 3.12$

Versuch F:  $v_0 = 0.27 \cdot 10^{10}$ ;  $\alpha = 24.2 \cdot 10^{-7}$

t	$v_t$	$\frac{1}{T}$	$v_t$ ber.
0	1.92		1.92
9	1.56	(0.040)	1.762
20	1.02	0.0195	1.04
40	0.66	0.0183	0.64
"	0.76	(0.0153)	"
60	0.44	0.0182	0.44
80	0.49 (2)	(0.0126)	0.372

Mittel  $\frac{1}{T} = 0.0188$ ;  $\frac{R}{\alpha} = 2.63$

Wachstums berechneten Verhältniszahlen  $\frac{R}{\alpha}$ , welche in der ersten Reihe angegeben sind, weisen wir man sieht, mit jenen Ausnahmen (eine) nicht befriedigende Übereinstimmung auf.

Nun ist die Möglichkeit vorhanden, auf Grund der beobachteten  $v_0$  Werte auch quantitative Schlüsse über die Größe der Wirkungsphäre  $R$  zu ziehen. Kombiniert man nämlich  $\frac{1}{T} = 4\pi DR$  mit der Formel (1) so erhält man für das Verhältnis des Wirkungsradius  $R$  zum Teilchenradius  $r$ :

$$\frac{R}{r} = \frac{v_0}{2v_t} \cdot \frac{1}{T}$$

Berechnete die berechneten Werte  $\frac{R}{r}$ , schwanken in jenen Versuchsreihen von 1.40 bis 3.12. Kleinerer Werte als 2 sollten der bisherigen Theorie nach ausgeschlossen sein, da sich die Mittelpunkte zweier Teilchen, auch wenn erst die unmittelbare Berührung eine Vereinigung einleitet, nicht aufeinander zu bewegen als der Teilchen durchmesser nähern können. Doch werden wir weiter sehen, dass sich bei kleineren Werten jenes Verhältnisses zum Vorschein kommen können, falls nämlich die Voraussetzung nicht richtig ist, dass bei jedem Zusammenstoßen sofortige Vereinigung der Teilchen eintritt. Ob dies die Erklärung des im Versuch D berechneten  $R$  Wertes ist, oder ob da eine <sup>zufällige</sup> experimenteller Ungenauigkeit miteingeflossen, so ist nicht zu entscheiden. Es wird erst ein ausführlicheres Versuchs material das Gesetzmäßige

Der Umstand  
Dass  
Was man beobachtet, fallen die Werte für 2, 3, 5 Sekunden aus der Reihe (heraus fallen könnte man dadurch zu erklären versucht sein, dass wir in unserer Theorie eine gewisse Näherung eingeführt haben, welche im ersten Anfangsstadium eine kleine Ungenauigkeit bewirken könnte. Doch erscheint eine solche Erklärung durchaus unwahrscheinlich, da die Fehler (aus dem bei Gleichg.) angeführten Grunde hier ganz unmerklich sein muss. Die wahre Grund der Abweichung dürfte wohl darin liegen, dass die Vermischung der Flüssigkeit mit dem Schutzkolloid mit der ~~Wirkung~~ <sup>Wirkung</sup> treten der letzteren doch eine gewisse Zeit erfordert, welche bei so kurze dauernden Versuchen schon merklich in Betracht kommt, so dass der tatsächliche Zustand der Lösung einem späteren Zustand entspricht als der angegebenen Versuchszeit.

Aus diesem Grunde werden die jenen Werte bei der Mittelbildung des Koeffizienten  $\frac{1}{T}$  unberücksichtigt gelassen, ebenso wie die zwei stark herausfallenden Werte der letzten Versuchsreihe, deren einer auch von Trübnis als fälschlich bezeichnet wurde.

Die mit Hilfe der so ermittelten ~~Werte~~  <sup>$\frac{1}{T}$ -Werte</sup>

also)  
Wird die Zeit im Reststab der Koagulation mit gleichem als Einheit ausgedrückt so werden ~~offen~~ die in Bruchteile  
in Teilzahlen ausgedrückt)  
(Koagulationszeiten von der Art und Größe der Teilchen, der Konzentration der Lösung, der Art des Verdünnens  
die Temperatur u. s. v. unabhängig — vorausgesetzt natürlich, dass es sich um kugelförmige Teilchen handelt.  
Bemerkenswert ist hierbei <sup>(in praktischer Hinsicht)</sup> der Umstand, dass die Koagulationszeit  $T$  sich durch Verdünnung <sup>mit verdünnter</sup> der Lösung ~~der~~ derselben  
beliebig verlängern lässt, trotzdem ~~dass~~ es sich um „rasche“ Koagulation <sup>bei hoher Konz.</sup> handelt, indem  $T$  mit  $\frac{1}{c}$  <sup>direkt</sup> proportional  
sein muss.

[illegible]

Die selben unterscheiden sich also <sup>wesentlich</sup> durch letzteren Umstand) sehr <sup>bestimmt</sup> von früheren <sup>besten</sup> analogen Untersuchungen J. Reibtr's und A. Schick's, bei welchen ~~ebenfalls~~ <sup>langsame, durch geringe Elektrolyse</sup> der <sup>Thyroglandulae</sup> <sup>mehrer Tage dauernd</sup> ~~Resorption~~ <sup>verfolgt wurde.</sup> mittels Teilparzellen.

Ein anderes <sup>(gegenüber der bisherigen Natur)</sup> <sup>(durch die Einstellungspart bedingte)</sup> Unterscheidungsmerkmal ist die prokaryotische Formierung der Kolloidteilchen und die Abwesenheit für die Anwesenheit unserer Theorie nachfolgender amikrotopischen Ultrateilchen; Daneben ist f

sehr wichtig, da sonst die Vermehrung der Zellkernzahl infolge Zusammenlagerung ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ist.  
im ersten Stadium Teilchen in zwei Teilchen zu zerfallen wird  
Teilchen zu mehreren in Richtung zu zerfallen wäre

Die Hauptaufgabe d. Kugelschreibens vorzugsweise erfordert einen besondern Kunstgriff um die Füllschreibung zu ermöglichen und zwar besteht dieser darin, dass

[illegible]





Edmunds the

~~Da nun bisher~~ Da die — theoretisch rationellste — Methode der Teilchenzählungen bisher auf diesem Gebiete noch nicht systematisch angewandt worden ist, müssen wir ~~hier~~ im Folgenden das mittels anderer Methoden gewonnene Material zum Vergleich mit unserer Theorie heranziehen. Diesbezüglich kommen wir allem zwei Methoden in Betracht

und so dann in jeder Felle

~~Dampfdruck~~ (der in ~~der~~ Lösung verbleibenden Kupfergehalt mittels chemischer Methoden bestimmt).



stark adsorbiert werden, also einen oberwiegenden Verlauf der Koagulation hervorrufen. Solche <sup>Koagulationen</sup> ~~Stadien~~ des Koagulationsverlaufs sind insbesondere durch Sami's später zu besprechende Arbeit festgelegt und.

## VI Vergleich mit ~~Thomson's~~ H. Paine's

Das oben theoretisch abgeleitete Ähnlichkeitsgesetz wurde <sup>als Resultat einer</sup> ~~experimenteller~~ <sup>Experimenteller</sup> Messungen zuerst von H. Paine in einer sehr bemerkenswerten Arbeit ausgesprochen. Paine studierte ~~die~~ <sup>den</sup> Verlauf der Koagulation von Nudg'schem Kupferhydroxyd soln, indem er eine gewisse Zeit nach <sup>der</sup> ~~dem~~ Elektrolyten eine Probe der Lösung entnahm und die ~~koagulierte~~ <sup>bis dahin</sup> koagulierten Teilchen durch <sup>gelindes Erhitzen</sup> ~~ausschied~~ <sup>(heißes Wasser)</sup> oder indem er das Abscheiden mittels mäßigen Umrührens bewerkstelligte, <sup>(Kohlendioxid)</sup>

Er fand dass die Koagulationskurven zusammenfallen, falls als Ordinate ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Quantität~~ <sup>als Abszisse</sup> der nicht koagulierte Substanz (in Abhängigkeit des Anfangsgehaltes ausgedrückt) <sup>aufgetragen werden</sup> und als Abszisse die Zeit in einem gewissen Verhältnis ~~vergrößert~~ <sup>vergrößert</sup> oder vermindert. Die zur Fällung eines gewissen Anteiles des Anfangsmenge ~~erforderlichen~~ <sup>erforderlichen</sup> Zeiten waren <sup>(umgekehrt)</sup> proportional dem Anfangsgehalt an Kolloid und ~~proportional~~ <sup>potenz</sup> einer gewissen Potenz der Elektrolyt Konzentration in der Lösung.

Zwischen 5 und 6 schwankend Die Abhängigkeit von der <sup>Exponenten</sup>

~~Das erste~~ Dies stimmt genau mit unseren Schlüssen überein, wenn wir das Wirkungsprodukt ~~Kupferion~~ <sup>proportional</sup>  $c^5$  oder  $c^6$  annehmen. ~~Dieses~~ Dieses Potenzgesetz, welches allerdings in ~~den~~ auch Brummlich u. Jaksch in anderen Fällen ~~mit~~ <sup>mit</sup> gewisser Näherung bestätigt finden, kann übrigens nicht allgemeine Gültigkeit besitzen, denn bekanntlich ~~besteht~~ <sup>besteht</sup> die Elektrolyt unterhalb eines gewissen <sup>Schwellenwertes</sup> ~~unterhalb~~ überhaupt keine Koagulation und andererseits wird diese bei wachsender Menge desselben sehr bald der Zustand der vollständigen Entladung erreicht, so dass die Koagulation ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~von der~~ <sup>von der</sup> Elektrolyt Konzentration ~~unabhängig~~ <sup>unabhängig</sup> wird, beeinflusst wird.

Das Potenzgesetz, mit dem so auffallend großen Exponenten, drückt also nur die Tatsache aus, dass der Vorgang in einem gewissen Gebiet zwischen dem Schwellenwert und dem Sättigungswert ~~sehr~~ <sup>sehr</sup> empfindlich ist. Es ist eine äußerst wichtige Aufgabe, ~~den~~ <sup>den</sup> ~~Verhältnisse~~ <sup>Verhältnisse</sup> ~~in einem~~ <sup>in einem</sup> ~~bestimmten~~ <sup>bestimmten</sup> Gebiet

die Abhängigkeit des  $\tau$  von der Elektrolyt Konzentration in einem ~~bestimmten~~ <sup>bestimmten</sup> Gebiet der Elektrolyt Konzentration ~~festzustellen~~ <sup>festzustellen</sup>, ~~was durch~~ <sup>was durch</sup> eine ~~ähnliche~~ <sup>ähnliche</sup> ~~Gesetze~~ <sup>Gesetze</sup> ~~in einfacher~~ <sup>in einfacher</sup> ~~Weise~~ <sup>Weise</sup> ermöglicht ist.

Damit wäre ~~das~~ <sup>das</sup> ~~Problem~~ <sup>Problem</sup>, welches ~~ja~~ <sup>ja</sup> bis jetzt durch Angabe von Schwellenwerten, Fällungswerten, <sup>beantwortet</sup> ~~in sehr~~ <sup>in sehr</sup> ~~wenig~~ <sup>wenig</sup> ~~Wasser~~ <sup>Wasser</sup> ~~gelöst~~ <sup>gelöst</sup>.

Nun müssen wir noch auf ein ausserordentlich wichtiges Ergebnis der Paine'schen Messungen eingehen: dass nämlich ~~in~~ <sup>in</sup> ~~den~~ <sup>den</sup> ~~ersten~~ <sup>ersten</sup> ~~Stadium~~ <sup>Stadium</sup> des Elektrolyten eine gewisse, <sup>kurze</sup> ~~kurze~~ <sup>kurze</sup> ~~latente~~ <sup>latente</sup> ~~Periode~~ <sup>Periode</sup> verstreicht, während welcher gar keine sichtbare Wirkung stattfindet, bis dann plötzlich starke Koagulation einsetzt und später allmählich abnehmend verläuft. Die betreffende Kurve (Fig. ) scheint

an einem autokatalytischen Vorgänge und tatsächlich haben Brummlich und seine Mitarbeiter ~~in~~ <sup>in</sup> ~~den~~ <sup>den</sup> ~~Koagulationsprozess~~ <sup>Koagulationsprozess</sup> ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~autokatalytischen~~ <sup>autokatalytischen</sup> ~~Vorgang~~ <sup>Vorgang</sup> in Analogie

mit Lottermon u. A. in den Koagulationsprozess ~~ein~~ <sup>ein</sup> ~~autokatalytischen~~ <sup>autokatalytischen</sup> ~~Vorgang~~ <sup>Vorgang</sup> in Analogie

zur Autokatalyse erblickt, worauf die weiteren noch zu erörternden Konstanten. In unseren Gleichungen ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~keine~~ <sup>keine</sup> ~~von~~ <sup>von</sup> ~~uns~~ <sup>uns</sup> ~~angenommene~~ <sup>angenommene</sup> ~~Mechanismus~~ <sup>Mechanismus</sup> ~~hat~~ <sup>hat</sup> ~~nicht~~ <sup>nicht</sup> ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~unserem~~ <sup>unserem</sup> ~~Formeln~~ <sup>Formeln</sup> ~~nicht~~ <sup>nicht</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~vereinbaren~~ <sup>vereinbaren</sup>.



$$\frac{d(\frac{\varepsilon v_k}{v_0})}{d(v_0, \varepsilon)} = \sum A_{ik} \left( \frac{\varepsilon v_i}{v_0} \right) \left( \frac{\varepsilon v_k}{v_0} \right)$$

sofern man sich auf ~~Systeme~~ <sup>bestimmte</sup> Betrachtung des in grösster Entfernung vom Gleichgewichtszustand  
verfahrenden irreversiblen Koagulations ~~Wegs~~ beschränkt.

Es erscheint mir nun wichtig zu bemerken, dass das Ähnlichkeits Gesetz mit allgemeinerer Gültigkeit als die spezielle Gestalt  
der Formeln ( ) ( ). ~~Man kann sich vorstellen~~ Auch wenn die Teilchen eine andere als Kugelform hätten, müsste  
die Ähnlichkeit in Bezug auf beide Variablen  $\varepsilon$  und  $v_0$   
~~bestehen~~ <sup>bestehen</sup> bestehen, wie man am besten direkt aus den Differentialgleichungen S. 9 ersieht.  
Die allgemeine Gestalt derselben ist in unserem Falle

$$\frac{dv_k}{dt} = \varepsilon \sum A_{ik} v_i v_k - \varepsilon \sum B_{ik} v_i v_k$$

wobei die Koeffizienten  $A_{ik}$   $B_{ik}$  irgendwelche Funktionen der Grösse, Gestalt und der Indizes  $i, k$  sein mögen.

Führt man die neuen Variablen  $\varepsilon v_0 t = \vartheta$ ,  $\frac{v_k}{v_0} = u_k$ , u. u. v. ein, so erhalten dieselben die ~~von  $v_0$  unabhängige~~

Gestalt:

$$\frac{du_k}{d\vartheta} = \sum A_{ik} u_i u_k - \sum B_{ik} u_i u_k$$

(bei verschiedenen Konzentrationen des Kolloids oder des Koagulators beobachtet)  
welche von  $v_0, \varepsilon$  unabhängig ist, also die Reibersabhängigkeit der Koagulationskurven auf eine und dasselbe Kurvensystem  
beinhaltet - welches übrigens natürlich von unserem System <sup>unabhängig</sup> verschieden sein könnte.

Die Ähnlichkeit der bei bestimmten Elektrolytgehalt aber verschiedenen Kolloidkonzentrationen beobachteten Kurven  
würde selbst dann noch bestehen bleiben, wenn der Wirksamkeitsfaktor  $\varepsilon$  selber eine Funktion der Indizes  $i, k$   
wäre, d. h. wenn beispielsweise grössere, aus vielen Teilchen bestehende Aggregate ein verhältnismässig grösseres  
Koagulationsvermögen hätten als die Einzelteilchen. \*) Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist nicht ganz von der

\*) Dieselbe Bemerkung findet ~~an~~ <sup>im</sup> ~~der~~ <sup>Bezug</sup> ~~im~~ <sup>der</sup> ~~früher~~ <sup>früher</sup> ~~betrachteten~~ <sup>betrachteten</sup> ~~Fall~~ <sup>Fall</sup> Anwendung, ~~selbst~~ <sup>falls</sup> ~~der~~ <sup>der</sup> ~~Radius~~ <sup>Radius</sup>  $R$  der  
als annähernd gültig angenommenen Beziehung  $D_{ik} R_{ik} = 2DA$  keine ~~Bedingung~~ <sup>Bedingung</sup> ~~nicht~~ <sup>nicht</sup> ~~erfüllt~~ <sup>erfüllt</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup>.

Hand zu weisen, (insbesondere falls es sich um Zustände handelt, welche vom Bereich der raschen Koagulation weit  
entfernt sind); ~~bei~~ <sup>im</sup> ~~den~~ <sup>den</sup> ~~Reversiblen~~ <sup>Reversiblen</sup> Koagulationserscheinungen (z. B. von Odén's Schmelzsole) ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~und~~ <sup>und</sup> ~~solche~~ <sup>solche</sup> ~~Erscheinungen~~ <sup>Erscheinungen</sup>  
sicher festgestellt, doch ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~die~~ <sup>die</sup> ~~Erklärung~~ <sup>Erklärung</sup> selbstverständlich weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

In dieser Weise denken wir vielleicht finden von Wegner (Koll. Z. 8, 227, 1911) und Scheraga (loc. cit.)  
an inhomogenen Kolloiden <sup>nach</sup> ~~mit~~ <sup>mit</sup> ~~kleinen~~ <sup>kleinen</sup> ~~Teilchen~~ <sup>Teilchen</sup> ~~bisher~~ <sup>bisher</sup> ~~an~~ <sup>an</sup> ~~grössten~~ <sup>grössten</sup> ~~als~~ <sup>als</sup> ~~an~~ <sup>an</sup> ~~gleichmässige~~ <sup>gleichmässige</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~ <sup>erklären</sup> ~~ist~~ <sup>ist</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~aber~~ <sup>aber</sup> ~~diese~~ <sup>diese</sup> ~~Aggregationen~~ <sup>Aggregationen</sup> ~~unmöglich~~ <sup>unmöglich</sup> ~~zu~~ <sup>zu</sup> ~~erklären~~





*[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side. The text is organized into several paragraphs across the page.]*





*[Faint, illegible handwritten text covering the page]*



In der  
Die Frage nach der formelmäßigen Darstellung zweier Curven werden wir noch zurück kommen;  
~~Wiederholt~~  
kommen kommt hier das Gleichheitszeichen vor Allen aber müssen wir uns klar werden:

Warum versetzt ~~man~~<sup>hier</sup> das Ähnlichkeitsgemisch in ~~Öl~~<sup>Öl</sup> auf bei Veränderung der Kolloidkonzentration?  
Die Antwort ist gemäß dem im (Abschnitt) Eingetragenen sehr naheliegend: weil die Viskosität <sup>(\*)</sup> kein direkter Maßstab für den Koagulationsprozess ist.

Wird der Schmelzpunkt einer Suspension <sup>von Polymeren</sup> proportional mit dem <sup>der Anzahl der</sup> ~~Anteil~~ <sup>Anteil</sup> ~~Anteil~~ zunehmen, so wäre die relative Viskositätsänderung  $\xi$ , bezogen auf den Anfangs- und Endzustand der Koagulation als Endpunkte,  $\left[ \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - \eta_1} \right] = x$  ~~unveränderlich als Maß der Koagulation~~ <sup>(für verschiedene konzentrierte Lösungen brauchbar)</sup> ~~was nicht als rationelles Maß, aber doch als eindeutiges Kennzeichen des augenblicklichen Koagulationszustands~~

Nun ~~ist~~ gilt aber die Populationsdichte (mit dem Gehalt <sup>der Zuckersäure</sup>) nur für sehr verdünnte Lösungen und ist bei größerer Konzentration ein rascherer Anstieg derselben ~~theoretisch, wie auch~~ <sup>\*)</sup> ander Zuehlf. Es folgt dies sowohl aus theoretischen Betrachtungen, <sup>falls</sup> ~~in~~ <sup>Aberrungs Rechnung auf</sup> Einstein's obers. bew. f. die ~~Benutzung der~~ <sup>in Entwicklung</sup> ~~Phenomen~~ <sup>Stücke</sup> ~~ausgeführt ist,~~ wie auch direkt aus experimentellen Arbeiten verschiedener Forscher.

\*) Siehe R. Smolchowsky's Kollekt-Zeitschr.

~~So findet auch~~ <sup>aus den vor. Garen angegebenen</sup> ~~relativen Vorkordiswerte~~, in Abhängigkeit vom Scheltg., welche  
max dass das Verhältnis der Vorkordzunahme zum Scheltg. unimmt steigt.  
(die Zahlen der dritten Reihe bestätigen Tabelle)

$\varphi_0$	$\frac{m}{\rho_{co}}$	$\frac{\mu - \mu_0}{\rho_{sg}}$
0	1.000	1.000
10	1.000	1.000
20	1.000	1.000
30	1.000	1.000
40	1.000	1.000
50	1.000	1.000
60	1.000	1.000
70	1.000	1.000
80	1.000	1.000
90	1.000	1.000

$\frac{u}{u_{\text{max}}}$	$\frac{u - u_0}{u_{\text{max}}}$
0	0
1.1	2.90
1.5	2.86
2.0	2.87
2.5	3.35
3.0	3.92
4.0	4.74

Während also bei genügend verdünnten <sup>Suspensionen</sup> kugelförmigen <sup>starrer</sup> Teilchen die Einstein'sche Formel

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\epsilon}{2} \phi \right]$$

guten sollte, welche die Viskosität  $\eta$  als Funktion des ~~statischen~~<sup>Potentialen</sup> Volumens  $\varphi$  ausdrückt, welches die Teilchen  
im Verhältnis zur gesamten in  $1 \text{ cm}^3$  der Lösung befindlichen Teilchen einnehmen, kommen bei größeren  
 $\varphi$  Werten die höheren ~~Stufen~~<sup>Potenzen</sup> von  $\varphi$ , welche in jener Formel noch hinzuzufügen sind, sehr wesentlich in Betracht.  
Es ist also <sup>die Lösungsannahme</sup> eine unbekannt unbekannte Funktion <sup>( $f(\varphi)$ )</sup> (des "wirksamen Volumens") ~~von~~  $\varphi$ . Betreffs des statischen Ions verhält  
das <sup>( $m/m_0$ )</sup> ~~Volumen~~ <sup>( $m/m_0$ )</sup> ~~Ionen~~ überhaupt eine Lösungsverminderung nicht, sieht offenbar davon her, dass  
Teilchenaggregate ein größeres Volumen einnehmen als die Teilchenelemente selbst, dass also ~~bei fort-~~  
~~schreitender Konzentration~~ das  $\varphi$ -<sup>Volumen</sup> ~~potenziell~~ sich fortwährend vergrößert, ~~als es in dem Maße wie einfache~~  
<sup>In den Lösungen, wo für</sup>

der Teilchenzahlen  $\frac{V_2}{V_1}, \frac{V_3}{V_1}, \dots, \frac{V_n}{V_1}$  gleich sind, müssen ~~also~~ also ihre wirksamen Volumina  $\varphi$  im Verhältnis ~~des~~ des Substanzgehaltes also auch der anfänglichen Teilchenzahlen  $v_0$  stehen. Da andererseits jene Verhältnisse  $\frac{v_1}{V_1}$  u. s. w. gemäß <sup>der</sup> Formeln ( ) gewisse Funktionen der ~~Zeit und der Konzentration~~ ~~Temperatur mit~~  $T =$  <sup>anfangs</sup> sind, folgt dass die Aktivität, als Funktion der Zeit und der (Konzentration

~~$$\mu = \int_{\mathbb{R}^d} \delta_{\gamma(x)} dx$$~~

$$\mu = \mathbb{F}[\gamma_0, \Phi(\gamma_0 x)]$$

~~Es ist zu erwarten~~ Es müssen also sämtliche Viskositätskurven zusammenfallen, wenn man die Viskosität ausdrückt als Funktion des Produktes aus der ursprünglichen Teilchenzahl und

$$\Phi = 0.131 + 0.869 \left( \frac{2}{2 + \frac{1000}{2.94}} \right)^3$$





Ganz scheint <sup>hierbei</sup> ~~es~~ auch nicht ganz frei von Gedanken zu sein.  
Aber eben davon, <sup>betreffend</sup> ~~das~~ <sup>verschiedene</sup> Methoden <sup>ganz</sup> ~~verschiedene~~ Vorteile zu ergeben, ~~ist das hauptsächlich von Gans~~  
speziell bei der reing kopierten MOK, 10.  
~~deutlich zu sehen.~~ Es ist das in sehr beträchtlicher Hinsicht was eine rationelle Deutung jener Resultate sehr erschwert.

*[Faint handwritten notes or bleed-through from the reverse side of the page.]*

not to be taken as a rule.

1890





[illegible]



In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war die deutsche Literatur in der Regel von der Romantik geprägt. In dieser Zeit wurde die Natur und die menschliche Seele in den Mittelpunkt gestellt. Die Romantiker suchten nach dem Unendlichen und dem Übernatürlichen. Sie waren fasziniert von der Macht der Natur und der Tiefe der menschlichen Gefühle. Die Romantik war eine Reaktion auf die Aufklärung und die Industrialisierung. Sie wollte die verlorenen Werte der Vergangenheit wiederherstellen.

$$\begin{aligned}
 x &= (1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \dots) \cdot 2 \\
 &= 2 \cdot 2 = 4
 \end{aligned}$$

Die Summe der geometrischen Reihe  $\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^n$  ist 2.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde die Romantik abgelöst von der Realismus. Die Realisten wollten die Welt so darstellen, wie sie ist. Sie waren interessiert an der sozialen Situation und den Problemen des täglichen Lebens. Die Realisten suchten nach der Wahrheit und der Gerechtigkeit. Sie wollten die Menschen dazu ermutigen, ihre Verantwortung zu übernehmen. Die Realismus war eine Reaktion auf die Romantik und die Industrialisierung. Sie wollte die verlorenen Werte der Vergangenheit wiederherstellen.

In der dritten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde der Realismus abgelöst von der Moderne. Die Modernen wollten die Welt so darstellen, wie sie ist. Sie waren interessiert an der menschlichen Psyche und den Problemen des inneren Lebens. Die Modernen suchten nach der Wahrheit und der Gerechtigkeit. Sie wollten die Menschen dazu ermutigen, ihre Verantwortung zu übernehmen. Die Moderne war eine Reaktion auf den Realismus und die Industrialisierung. Sie wollte die verlorenen Werte der Vergangenheit wiederherstellen.





The first part of the paper is devoted to a general  
discussion of the subject. It is shown that the  
theory of the subject is not yet complete, and  
that there are many points which require further  
investigation. The author then proceeds to a  
detailed examination of the various theories which  
have been proposed, and shows that none of them  
is entirely satisfactory. He then proposes a new  
theory, which he claims to be more complete and  
more satisfactory than any of the others.

The second part of the paper is devoted to a  
detailed examination of the various theories which  
have been proposed. It is shown that none of them  
is entirely satisfactory. The author then proposes a  
new theory, which he claims to be more complete and  
more satisfactory than any of the others. The third  
part of the paper is devoted to a detailed examination  
of the various theories which have been proposed. It  
is shown that none of them is entirely satisfactory.  
The author then proposes a new theory, which he  
claims to be more complete and more satisfactory than  
any of the others. The fourth part of the paper is  
devoted to a detailed examination of the various  
theories which have been proposed. It is shown that  
none of them is entirely satisfactory. The author then  
proposes a new theory, which he claims to be more  
complete and more satisfactory than any of the others.

## Vergleich mit chemischer Kinetik.

Es ist ~~unabhängig~~ <sup>unabhängig</sup> ~~die~~ unsere Koagulationstheorie mit den Erscheinungen der chemischen Kinetik in Parallele zu bringen ~~und~~ <sup>zu</sup> ~~um~~ zu sehen, ob sich nicht <sup>der Mechanismus des</sup> letzteren von diesem Standpunkt aus unserem Verständnis näher bringen lässt.

~~Es ist~~ <sup>ist natürlich</sup> vor Allen der grundlegend Unterschied zu konstatieren, dass die chemische Bindung nur eine geringe Zahl von Atomen oder Atomgruppen, nach den Grundätzen der Wertigkeit zu je einem Molekül vereinigt, während die Koagulation sukzessive immer größere Komplexe bildet. Wollten wir also beispielsweise eine Analogie mit einer bimolekularen Reaktion aufstellen, so müssten wir ~~zu dem~~ <sup>ohne Grenzen wachsend</sup> im Abschnitt behandelten Teilfall zurückgreifen, bei welchem ~~offen~~ <sup>auf dem</sup> nur die ~~Koagulation~~ <sup>Reaktion</sup> der Bildung von Doppeltellchen aus einfachen berücksichtigt, aber letztere sodann ~~als~~ <sup>weitergehend</sup> von der weiteren ~~Retardierung~~ <sup>Retardierung</sup> ausgenommen werden. ~~Denn~~ <sup>Da</sup> in welcher Prozess wird die Reaktionsgleichung gemäßen:

$$v_t = \left( \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \right) = \frac{v_0}{1 + 8\pi DR v_0 t} = \frac{v_0}{1 + \dots}$$

~~Man~~ <sup>Man</sup> wäre die Dauer der Koagulationszeit  $T$  als der Zeitraum definiert, innerhalb dessen die Zahl der Einzelteilchen auf die Hälfte herabsinkt, und falls man der Wirkungsphäre gleich dem Teilchendurchmesser setzt, wäre

$$T = \frac{1}{8\pi DR v_0} = \frac{\mu}{\frac{4}{3} \frac{4\pi}{3} v_0} = \frac{3N}{4\pi 10} \frac{\mu}{v_0}$$

Es wird also bereits bei einer Teilchenkonz.  $v_0 = \frac{1}{3} 10^{12} N$ , also für  $\frac{1}{3} 10^9$  normale wässrige Lösungen die Umwandlungszeit <sup>(misch-studiert)</sup>  $T$  nur eine Sekunde betragen. Die <sup>1. moment</sup> Prozesse der <sup>bis billionen</sup> chemischen Kinetik verlaufen also in Zeiträumen von ganz anderer Größenordnung (wenigstens millionen mal größer) als ~~ja~~ <sup>die</sup> entsprechenden Koagulationserscheinungen. ~~Das beweist, dass~~ Formell könnte man dem ~~in der~~ Rechnung tragen, indem man einen äußerst kleinen <sup>seiner</sup> Wirkungskoeffizienten  $\epsilon$  einführt, so dass auf viele Millionen Zusammenstöße zweier Atome nur ein wirksamer entfallen würde.

~~Doch ist die Theorie eine unzulängliche die Aufklärung die aus dieses~~

Doch haben wir durch diese Überlegung wenig an Einsicht in den Mechanismus des Vorganges gewonnen. Während bei der raschen Koagulation die Geschwindigkeit des Vorganges ausschließlich durch <sup>(und eher jede Transmmission ist wirksam ist)</sup> die Diffusionsbewegungen bestimmt wird, kommt ~~die~~ <sup>der Vorgang</sup> ~~Diffusion~~ bei sehr chemischen Reaktionen offenbar ~~gar nicht in Betracht~~ <sup>in erster Linie</sup> die Hemmung ~~der~~ <sup>infolge einer unbekannten</sup> beim Zusammenstoß selber wirksamen Ursache in Betracht. Der ~~totale~~ <sup>mit steigender</sup> Koeffizient  $\epsilon$  muss ~~offen~~ <sup>bedeutend</sup> dabei ~~seiner~~ <sup>bedeutend</sup> Temperatur ~~unabhängigkeit~~ <sup>bedeutend</sup> zunehmen, da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen für  $10^\circ$  Temperaturerhöhung meist auf das 2-2,5 fache steigt, während die Veränderlichkeit <sup>in der Formel</sup> des  $\mu$  nur eine Erhöhung um ca. 20% bewirken würde.



Don't understand this one.

To the Honorable Secretary of the  
 Department of the Interior  
 Washington, D. C.  
 Sir,  
 I have the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. in relation to the application of the Act of March 3, 1879, in relation to the land of the  
State of California, and in reply to inform you that the same has been forwarded to the proper authorities for their consideration.  
 Very respectfully,  
 J. M. Smith, Secretary

$$= \frac{1 + 832 \times 10^{-6}}{1 + 10^{-6}}$$

Die Tote der Menschheit sind die Tote der Menschheit und die Tote der Menschheit sind die Tote der Menschheit.

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

*[The handwriting in this section is extremely faint and illegible.]*

Dasselbe entspricht in Bezug auf die Abhängigkeit von  $T$  der Gleichung:  

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{T_0^2} \ln \frac{p}{p_0}$$

VII. Die ~~Kinetik~~ die "rasche" Koagulation und die chemische Reaktion ~~kinetisch~~ sind von entgegen gesetzten Extremfällen. Die ~~ersten~~ hängt der zeitliche Verlauf nur von ~~der~~ Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, ~~die~~ letztere ~~hängt~~ von ~~der~~ ~~Ursache~~ bedingt eine noch unbekannte Ursache, dass nur ein minimaler Teil der Kolloidanteile zu chemischer Vereinigung fähig ~~ist~~ ~~ist~~ (mit der Wertigkeit zusammenhängend).

Bekanntlich hat sich Volta <sup>(in seiner Dislocationstheorie)</sup> durch Betrachtung der Gleichgewichtsverhältnisse ~~(direkt)~~ in der  
 Annahme geäußert, dass ~~die~~ <sup>der Bereich chemischer</sup> ~~Veränderung~~ Ausdehnung auf chemische „unempfindliche“ Bereiche  
 beschränkt ist, ~~und nicht gleichmäßig aus der~~ da sonst, in Falle spherischer Symmetrie derselben,  
 die Atome eben in der Weise kugeln müßten wie dies bei Kolloiden stattfindet. <sup>adgen</sup> ~~Folglich~~ <sup>oder darstellen</sup> ~~ein~~ <sup>Das aber</sup> unempfindlichen  
 Bereiche nur einen so minimalen Teil der Oberfläche einnehmen sollten, ist wohl sehr unwahrscheinlich  
 und eher ist anzunehmen, dass die Unverletzbarkeit der meisten Zusammenstöße auf anderen Ursachen  
 (z.B. der Notwendigkeit der Energie <sup>(für Zusammenstoß anderer)</sup> ~~Überschuss~~ <sup>abzugeben</sup>) beruht. Jedoch ~~ist~~ <sup>dürften</sup> diese  
 Gründe nahelegen, dass Kollisionen und chemische Reaktionen ~~in zwei~~ <sup>zwei</sup> ~~(mit verschiedenen)~~ <sup>(mit verschiedenen)</sup> Extremen  
 darstellen, zwischen denen es wohl Übergangsstadien geben wird, die aber in Bezug auf die innere  
<sup>(oder ganz)</sup> ~~Verhältnisse~~ <sup>wesentliche</sup> Unterschiede aufweisen.

## Zusammenfassung

(indirekt durch Regulation beeinflusst)

I. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht ~~leicht~~ aus dem Studium einer einzigen Stufe (Einkipptzeit u. dgl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsgesetz nicht gibt. Relativ einfache zeitliche Veränderlichkeit der (Aggregat) bestimmten Gesetze sind nur für die Zahlen der Teilchen veränderlich ~~den~~ Komplexitätsgrade zu erwarten.

II. ~~Mikroskop~~ als ~~einfachste~~<sup>(geringste)</sup> mit ~~plasmatischer~~<sup>näheren der</sup> Emulsion einer deduktiven Koagulationsstörung wird angenommen, dass nach Verstärkung einer kolloidalen Lösung mit einem Elektrolyten gewisse Anisotropien<sup>bereiche</sup> in Wirkung kommen<sup>treten</sup>, dass aber die Brown'sche Bewegung ~~(des Teilchens)~~<sup>jedes Teilchens</sup> ~~unverändert~~<sup>unverändert vor sich geht</sup>, solange sich dasselbe ~~in der Lösung befindet~~<sup>unabhängig davon nicht im Ausfällungsprozess eines anderen befindet</sup>.

Die Art und Weise einer Beschleunigungsbereiche hängt in einem erst näher festzustellenden Zusammenhang mit der Elektrolytkonzentration ~~und~~ und des dadurch bedingten Anstieg des elektr. Doppelschicht zusammen.

III. Für den Fall, vollständige Entladung der Doppelschicht, infolge <sup>relativ großen</sup> ~~starkem~~ Elektrolysestromes, kann man annehmen, dass ein jedes Teilchen, sobald <sup>sein Aktivitätspunkt</sup> ~~es~~ in den Bereich eines anderen tritt, mit demselben

Formeln ableiten, welche <sup>das einfachste</sup> (ein <sup>am besten</sup> einfacher) Schema eines idealen Regulationsverlaufs darstellen.

IV. Diese Formeln stehen mit praxisorientierten von Tsipronidis angeführten Teilchen Zählungen in guter Übereinstimmung; es folgt aus ihnen in jen Fall ~~aus denselben würde folgen~~, dass die Größenordnung des Strahlungsverlustes ungefähr dem Teilchen durchmesser entspricht.

V. Durch Einführung der Annahme, dass von den Teilchen zusammenströmen nur ein gewisses konstantes Bruchteil <sup>der</sup> zur Vereinigung fähig, lässt sich obige Koagulationstheorie <sup>erweitern so dass sie</sup> auch als einfacheres Schema der Koagulation bei unvollständiger Entladung stattfinden im Koagulation dienen kann.

VI. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl <sup>(die Messungen)</sup> Poise's wie auch <sup>(genauere sind aber wegen der Temperatur)</sup> ~~Franz's~~ und ~~Stoll's~~ <sup>die beiden</sup> ~~Ergebnisse~~ <sup>(auf die Abhängigkeit</sup> ~~in dem einen Sinne, im~~ <sup>vollkommen entgegen-</sup> ~~ge-~~ <sup>setzten</sup> Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich ~~ganz~~ <sup>die beiden</sup> ~~Ergebnisse~~ <sup>(auf die Abhängigkeit</sup> von der ~~Wasser~~ <sup>der Flüssigkeit)</sup> Konzentration <sup>(mit</sup> ~~dem~~ <sup>der</sup> des Regelsterns bezüglichen Ähnlichkeitspotenz als gültig. Bei Verwendung stark wirkender Regelsternen (mehrwertige Dreifachförmiger stark ausdehnbarer Töne) traten gewisse Anomalien auf, welche entweder auf einer Abhängigkeit des  $\epsilon$  von der Teilchengröße oder auf der Veränderung der Regelsternkonstante, infolge Adsorption beruhen dürften.



First main paragraph of handwritten text, consisting of approximately 10 lines.

Section header for the second paragraph, written in the center.

Second main paragraph of handwritten text, starting with a capital 'I' on the right margin.

Handwritten signature or name at the end of the second paragraph.

Third main paragraph of handwritten text, continuing the letter or document.

# Trübungsmessungen

quantitativ / zur Beobachtung des Koagulationsprozesses

Schließlich muss noch eine Methode erwähnt werden, (welche zwar bisher sehr wenig benutzt wurde), (bisher noch wenig benutzt)

welche aber im Verhältnis zu den ~~Trübungen~~ vorher besprochenen (große Vorteile hat) bietet und gewiss noch viel Anwendung finden wird: die optische Methode.

(dem Volumen ~~Trübung~~)

Sind die Teilchen der Lösung von kleinerer Größenordnung als die Lichtwellenlänge, so bedingen sie eine

laut Rayleigh's Formel

Schwächung des durchgehenden Lichtes nach Maßgabe eines Absorptionskoeffizienten:

$$k = \frac{24}{3} \frac{n^3}{\lambda^4} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2$$

Man ist ~~gleich dem~~ Gesamt ~~volumen~~ der Teilchen pro Volumeneinheit, welches wir früher mit  $\varphi$  bezeichnet haben,

daher wird:

$$k = 24 \frac{n^3}{\lambda^4} \varphi^2 \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2$$

und dieses abgelenkte Licht erscheint bei richtiger Beobachtung als Tyndall-Effekt, so dass man entweder die Intensität des Lichtes oder die Schwächung des primären Lichtes zum Gegenstand der Messung machen kann.

Wenn wir dies auf Teilchen an, welche durch Koagulation von  $k$  Primärteilchen (von Volumen  $\omega$ ) entstanden sind,

so ist das Volumen eines Komplexteilchens  $V = k\omega$  und der Absorptionskoeffizient ~~der~~ Kolloidale Lösung wird:

\*) Hierbei kommt natürlich nur das wirkliche Substanzvolumen in Betracht; ~~das~~ ~~Formel~~ ~~aus~~ ~~dem~~ ~~zusammengefasst~~ ~~das~~ ~~die~~ ~~Einfluss~~ ~~von~~ ~~der~~ ~~Trübung~~ ~~klein~~ ~~nicht~~ ~~genau~~ ~~ist~~ und was hierin abgegrenzt ist.

$$k = \frac{24}{\lambda^4} n^3 \omega^2 \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2 \sum k^2 \nu_k$$

Würden nun für die Koagulation unsere Formeln ( ) gelten, so würde ~~aus~~ <sup>daraus</sup> (mit Benutzung der Formel

$$\sum k^2 x^{k-1} = \frac{1+x}{(1-x)^3}$$

folgen:

$$k = \frac{24}{\lambda^4} n^3 \omega^2 \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2 \nu_0 \left( 1 + \frac{2x}{1} \right)$$

so dass also die der Absorptionskoeffizient proportional mit der Zeit zunehmen müsste. ~~Phänomen~~

Einige ~~quantitative~~ <sup>quantitative</sup> Messungen ~~über~~ <sup>über</sup> zunehmende Trübung einer koagulierten Lösung sind von Lottermoser an Natriumsulfat



Mathematics

Let  $x$  and  $y$  be any two numbers. Then  $x + y$  is the sum of  $x$  and  $y$ .  
The sum of two numbers is the same as the sum of the two numbers in reverse order.  
That is,  $x + y = y + x$ .  
This is called the commutative law of addition.

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{3} = \frac{3}{6} + \frac{2}{6} = \frac{5}{6}$$

Let  $x$  and  $y$  be any two numbers. Then  $(x + y) + z$  is the sum of  $x + y$  and  $z$ .  
The sum of the sum of two numbers and a third number is the same as the sum of the first number and the sum of the second and third numbers.  
That is,  $(x + y) + z = x + (y + z)$ .  
This is called the associative law of addition.

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{6} = \frac{3}{6} + \frac{2}{6} + \frac{1}{6} = \frac{6}{6} = 1$$

Let  $x$  and  $y$  be any two numbers. Then  $x + 0 = x$  and  $0 + x = x$ .  
The sum of any number and zero is the number itself.

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{3}{6} + \frac{2}{6} + \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{7}{6}$$

Let  $x$  and  $y$  be any two numbers. Then  $x + (-y) = x - y$  and  $(-x) + y = y - x$ .  
The sum of a number and its opposite is zero.  
That is,  $x + (-x) = 0$  and  $(-x) + x = 0$ .  
This is called the additive inverse property.

